Aromadetektion mittels Halbleitergassensoren am Beispiel von thermisch und oxidativ gealtertem Fritierfett

Entwicklung eines halbleitergassensorbasierten Fühlers

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Frank Becker
aus Winkels

Institut für Angewandte Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Mai 2000

Zusammenfassung

Zur Konzeption eines Fühlers mit Halbleitergassensoren zur Beurteilung der Qualität von gebrauchtem Fritierfett gemäß des HACCP – Konzeptes bzw. den Empfehlungen von ALS und DGF erfolgt zunächst die Bestimmung von Leitsubstanzen mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC). Dazu werden verschiedene in Europa verwendete Fette und Öle in einem Erlenmeyerkolben in einem Trockenofen thermisch gealtert und eine Analyse des Headspaces mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt. Der GC erlaubt es, die in den Fetten enthaltenen Aromastoffe mit Hilfe geeigneter chromatographischer Trennsäulen sequentiell einem Flammenionisationsdetektor (FID, zur quantitativen Analyse) und über einen Splitt einem sniffing port (Olfaktometrie, zur Beurteilung des Geruchseindruck der Einzelsubstanzen) oder wechselweise einem Array aus Gassensoren (HR/GC – SOMSA, zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Gassensoren auf die Einzelsubstanzen) zuzuführen. Zu Referenzzwecken wird bei jeder Messung der totale polare Anteil im Fett mit Hilfe des Foodoil – Sensors (Northern Instruments) bestimmt. Der vom Foodoil – Sensor angezeigte FOS – Wert ergibt sich dabei aus der Kapazitätsänderung eines Meßkondensators mit und ohne Fett und somit aus der Änderung der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Fettes. Zusätzlich werden an der DFA in Garching GC/MS – Messungen an dem Fett mit dem Handelsnamen Palmin durchgeführt, wobei einige Substanzen qualitativ bestimmt werden können.

Es sind 4 alterungsrelevante Substanzen gefunden worden (GC/FID, GC/Olfaktometrie, GC/MS):

Bei der Retentionszeit t_r = 172 s eluiert Pentan, welches bei frischem Fett dominiert und dessen Konzentration im Headspace über dem Fett mit zunehmendem Fettalter praktisch konstant bleibt bzw. leicht abnehmen kann. Die bei den Retentionszeiten t_r = 341 s, t_r = 519 s (Hexanal) und t_r = 843 s aus der Säule eluierenden Substanzen kommen in allen untersuchten Fetten vor, sind intensitätsstark, haben einen unangenehmen Geruch und ändern sich mit dem Fettalter.
Bei den HR/GC – SOMSA Messungen werden Eigenpräparationen und vorausgewählte kommerzielle Halbleitergassensoren (Figaro, FIS, Pevatron, UST) untersucht. Neben der Fettsorte und dem Fettalter werden die Sensorsubstrattemperaturen über die angelegte Heizspannung variiert, wobei die Oberflächentemperaturen mit Hilfe eines Infrarot – Strahlungspyrometers kontrolliert werden können. Hervorzuheben sind dabei die folgenden Sensoren:
Der GGS 3000 (UST) und der TGS 2610 (FIS) reagieren praktisch nur auf leichtflüchtige Substanzen (im Wesentlichen Pentan), die bei frischem Fett dominieren.
Der ST-MW3 (FIS) reagiert nur auf schwerflüchtige Substanzen (t_r > 1000 s), die mit dem Fettalter zunehmen.
Aus den Untersuchungen geht somit der ST-MW3 als geeigneter signalgebender Sensor hervor. Um von einer durch die mit dem Fettalter steigende Viskosität verursachten Dampfdruckabnahme der schwerflüchtigen Substanzen unabhängig zu sein, kann man das Signal des ST-MW3 durch Hinzunahme des Signals des GGS 3000 bzw. TGS 2610 entsprechend korrigieren.

Die so vorausgewählten Sensoren werden in einen Fühlerkopf (Insitu – Fühler) zur Messung über „realem Fett“ in einer handelsüblichen Friteuse integriert. Wegen seiner großen Verbreitung in Europa wird das Palmfett mit dem Handelsnamen Cremana (Fa. Walter Rau) verwendet. Als Fritiergut werden handelsübliche tiefgefrorene, vorgebackene Pommes frites verwendet. Während der Fritierversuche ist der Insitu – Sensor hinsichtlich Geometrie und Belüftung optimiert worden. Ein gerade in das Fett eintauchender hermetisch geschlossener Fühlerkopf erweist sich als optimale Lösung. Der ST-MW3 hat sich wie erwartet als signal-

gebender Sensor qualifiziert, wobei er einen der Aldehydzahl bzw. Peroxidzahl analogen Verlauf aufweist. Der Zusammenhang zwischen dem Signal des ST-MW3 und dem Fettalter ist analog einer Kondensator – Auflade – Funktion. Um auch noch bei sehr hohem Fettalter eines eindeutige Zuordnung zwischen Sensorsignal und Verdorbenheitsgrad des Fettes zu erhalten wird das Signal des TGS 2610 zur Kompensation der steigenden Viskosität des Fettes eingesetzt.
Eine nach dem Fritieren aus dem Fett ausgasende Substanz wird mit Hilfe des Insitu – Fühlers, eines Feuchtefühlers auf der Basis einer Lambda – Sonde und des Foodoil - Sensors als Feuchte identifiziert, wobei die Feuchte in Form von Mizellen bis zu ca. 40 min im Fett bei 180 °C vorhanden sein kann. Da der signalgebende Sensor eine Querempfindlichkeit auf Feuchte aufweist, ist zur Korrektur des Feuchteeinflusses ein Feuchtesensor (hier der GGS 3000) in dem Insitu – Fühler integriert. Der Feuchtesensor zeichnet sich dadurch aus, daß er nur vergleichsweise schwach auf die Fettzersetzungsprodukte im Dampfraum, dafür aber stark auf Feuchte reagiert. Mit Hilfe einer Gasmischapparatur wird die Feuchteempfindlichkeit verschiedener Sensoren untersucht.
Als Verweildauer des Insitu – Sensors über dem Fett hat sich eine Minute als sinnvoll erwiesen. Neben Cremana wird das Fett mit dem Handelsnamen Biskin (Fa. Lucull) untersucht. Dabei hat sich bestätigt, daß das Signal des Insitu – Sensors mit dem subjektiven Geruchseindruck des Fettes korreliert ist und daß die in den GC –Messungen gefundene Übertragbarkeit auf beliebige Fette seine Gültigkeit behält.
Ferner wird der zeitliche Mindestabstand zwischen zwei Messungen untersucht. Der systematische Fehler den man bei einer Pausenzeit kleiner als eine Minute in Kauf nehmen muß, beträgt > –2 %.
Es wird das Einlaufverhalten des signalgebenden Sensors ST-MW3 untersucht. Wenn man nach einer Einlaufzeit von 5 Minuten eine Messung startet und nicht solange wartet, bis das Grundsignal nicht mehr weiter driftet, so geht man einen systematischen Fehler von – 30 % ein. Dieser systematische Fehler ergibt sich aus der zu erwartenden relativen Abweichung vom Endwert der relativen Peakhöhe. Zur Extrapolation des Signalendwertes nach dem Einlaufen wird ein Programm zu Parameterschätzung des Sensoreinlaufverhaltens verwendet. Eine Extrapolation mit zwei variablen Parametern erweist sich dabei als sinnvoll, wobei eine Reduktion des Fehlers auf unter -6 % erreicht werden kann.
Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden 4 unabhängige Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei der mittlere Fehler ±8 % und der maximale Fehler ±17 % beträgt.
Um bei Vorort – Messungen von der Betriebstemperatur des Fritierfettes unabhängig zu sein wird ein Temperaturfühler (hier ein Pt 100) in den Insitu – Fühler integriert und der Zusammenhang zwischen der Fettemperatur und den Sensorsignalen untersucht, der sich im Bereich 140 °C bis 190 °C als weitgehend linear erweist.

Zur Ermittlung des Verdorbenheitsgrades gebrauchter Fritierfette exsitu, wird ein „aktiver Sensorkopf“ mit einem Heizer vorgeschlagen. Beim Hochheizen kleiner Fetttröpfchen ergibt sich der Verdorbenheitsgrad des Fritierfettes aus der Lage des Wendepunktes des Signals des Sensors ST-MW3. Das Fett erfährt dabei beim Hochheizen eine starke Oxidation.

Zur Durchführung von Vorort – Messungen wird ein Demonstrator aufgebaut, der als sensitives Element den Insitu – Fühler enthält. Als Standardvariante wird ein Insitu – Fühler vorgeschlagen, der als signalgebenden Sensor den ST-MW3 enthält und zur Korrektur des Einflusses der Fettemperatur einen Pt 100. Als Profivariante z.B. für den Lebensmittelkontrolleur enthält der Insitu – Fühler noch zusätzlich den TGS 2610 zur Korrektur des Einflusses der Viskosität und den GGS 3000 zur Korrektur des Einflusses der im Fett evtl. vorhanden Restfeuchte.

Einleitung

Während des Einsatzes von Fetten und Ölen entstehen durch Einwirkung von Sauerstoff, Feuchte und Temperatur Zersetzungsprodukte, die mit zunehmender Benutzungsdauer die Qualität des Fettes / Öles verschlechtern.
Im Rahmen des HACCP-Konzeptes (Lebensmittelhygieneverordnung) beispielsweise ist es daher erforderlich, daß der Gastronom eine regelmäßige Kontrolle seines Fritierfettes durchführt.
In der Bundesrepublik Deutschland gibt es Empfehlungen zur Beurteilung von Fritierfetten, die im Rahmen von zwei Symposien der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften e. V. (DGF) (Meeting Summary, DGF Symposium on Frying and Cooking Fats, 1973; DGF Symposium on Frying and Cooking Fats, 1979) erarbeitet wurden. Diese sind in einer Stellungnahme des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger (ALS) übernommen worden (Bundesgesundheitsblatt, 1991). Danach ist die organoleptische Überprüfung (= sensorische Überprüfung) das wichtigste Mittel zur Beurteilung der Verzehrfähigkeit von Fritierfetten nach § 17 Abs. 1 Nr. 1 Lebensmittel und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG).
Die bei dem fortlaufenden Abbau des Fritierfettes entstehenden flüchtigen Verbindungen ergeben einen charakteristischen ranzigen und kratzigen Geruch und Geschmack. Die Beurteilung von Geruch und Geschmack ist jedoch von subjektiver Natur, da sie von der Person abhängt, die die Tests durchführt. Daher wird nach objektiveren chemischen oder physikalischen Kennzahlen für die Charakterisierung des Zustandes eines Fritierfettes gesucht.
Weltweit gibt es bis heute keine einheitlichen Regelungen zur Kontrolle des Verdorbenheitsgrades von Fetten / Ölen [Fir93]. In vielen, vor allem europäischen, Ländern orientiert man sich mittlerweile an den Empfehlungen der DGF, wonach die Bestimmung der polaren Anteile in der Fettprobe mittels Säulenchromatographie als Ergänzung der sensorischen Überprüfung eine gute Aussage über den Alterungszustand eines Fettes zuläßt. Die Zunahme des polaren Anteils im Fett während der Alterung kommt dadurch, daß aus den unpolaren Triglyceriden durch Oxidation polare Moleküle entstehen (z.B. freie Fettsäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone).
In [Sch96] wird der Rauchpunkt (RP) für die Beurteilung von Fritierfetten als besonders bedeutsam hervorgehoben. So sollte der RP eines frischen Fettes besonders hoch sein, da er während des Fritierens kontinuierlich abfällt. Als Grenzwert für den RP wurde vom ALS und der DGF 170 °C festgelegt. Die RP-Differenz zwischen frischem und gebrauchtem Fritierfett sollte kleiner 50 °C sein (Bundesgesundheitsblatt, 1991).
Die Bestimmung sowohl der polaren Anteile als auch des Rauchpunktes ist sehr aufwendig und nur im Labor durchzuführen, so daß nur Proben untersucht werden können, die anderweitig, zum Beispiel durch Anwendung eines Schnelltests oder durch Geruch und Aussehen, bereits auffällig geworden sind.
Um den Anforderungen des Lebensmittelgesetzes hinsichtlich der sensorischen Prüfung von Fritierfett nachzukommen, d.h. die organoleptische Bewertung zu objektivieren, ist ein Gerät erforderlich, welches die geruchliche Veränderung des Fritierfettes erfaßt und auch gut mit den anerkannten Labormethoden korreliert und vor Ort in Form eines Schnelltests einsetzbar ist.
Es gibt bereits einige kommerziell erhältliche Schnelltests zur Bestimmung der Fettqualität.
Beim Law-Range-Shortening-Monitor, LRSM, von 3M handelt es sich um einen Teststreifen, der in das zu prüfende Fett eingetaucht wird und den Anteil freier Fettsäuren in 4 Abstufungen anzeigt. Sein Nachteil ist die geringe Korrelation mit anerkannten Labormethoden [Sch93] und die geringe Lagerstabilität, weswegen er bei Temperaturen unter 4°C aufbewahrt werden muß. Der Temperatureinsatzbereich ist auf 160 ... 180 °C beschränkt.
Der Veri-Fry Test Kit von Libra Technologies Inc. basiert auf einem Reaktionsgel in einem Teströhrchen, dessen Färbung bei Zugabe der Fettprobe entweder visuell durch Vergleich mit

einer Farbkarte oder mit einem Kolorimeter ausgewertet wird. Es stehen Kits zur Bestimmung der polaren Anteile, der freien Fettsäuren und der „titrierbaren Bestandteile“ zur Verfügung. Die Handhabung ist etwas umständlich und das Kolorimeter zu groß, um es als Handmeßgerät vor Ort einsetzen zu können. Die Meßergebisse sind abhängig vom Fritiergut und damit schwer zu beurteilen, solange keine Kenntnisse über das verwendete Fritiergut vorliegen oder verschiedenes Fritiergut verarbeitet wurde. In der Literatur wird eine geringe Korrelation mit den anerkannten Labormethoden beschrieben [Sch93].
Zu den kolorimetrischen Testkits gehören auch die teilweise stärker verbreiteten Schnelltests der Firma Merck, Fritest und Oxifrit-Test (letzterer früher als Rau-Test bekannt). Sie werden visuell durch Vergleich mit einer Farbtafel ausgewertet. Beim Fritest wird die Alkalifarbzahl bestimmt. Die Bestimmung kann durch starke Eigenfärbung des Fettes, besonders bei mit Curry gewürztem Fritiergut, einen verfrühten Fettwechsel anzeigen. Der Temperatureinsatzbereich ist auf 160 ... 180 °C beschränkt. Mit dem Oxifrit-Test bestimmt man den Gehalt an oxidierten Fettsäuren. Beide Tests korrelieren nicht sehr gut mit den anerkannten Labormethoden [Sch93].
Der Foodoil-Sensor (FOS) von Northern Instruments Corp. mißt die Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK) von Fritierfett. Die Korrelation mit anerkannten Methoden ist recht gut [Sch93], wenn man das Gerät mit frischem Fritierfett der gleichen Charge abgleicht und der Wassergehalt des frischen Fettes vernachlässigbar ist. Nachteilig für die Handhabung ist, daß die aus der Friteuse entnommene Fettprobe zunächst filtriert und wegen der starken Temperaturabhängigkeit der DK auf Betriebstemperatur des FOS von 49 °C stabilisiert werden muß. Dies kann – vor allem nach dem Einschalten des Gerätes oder bei Messung von kalten Fettproben – recht lange dauern, lt. Bedienungsanleitung des Gerätes bis zu 16 Minuten. Bei sehr niedrigen Umgebungstemperaturen und/oder starker Luftströmung ist nach eigenen Beobachtungen unter Umständen gar keine Messung möglich.
Ferner kann in der Probe enthaltenes Wasser zu einer fehlerhaften Beurteilung der Fettqualität führen. Wasser hat aufgrund seiner hohen DK ($\varepsilon_r(H_2O) = 81$, im Vergleich zur DK von frischem Fett: Olivenöl: $\varepsilon_r = 3$; Rapsöl: $\varepsilon_r = 2{,}2$, [Kuc89]) einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die DK von Fritierfett. Erhöhte Wassergehalte finden sich insbesondere in frischem Fritierfett und in Proben, welche direkt nach einem Fritiervorgang entnommen wurden. Besonders nachteilig für den Vor-Ort-Einsatz des Gerätes wirkt sich aus, daß es über keine eigene Stromversorgung verfügt, sondern mit Netzanschluß betrieben werden muß. Außerdem sind die Anschaffungskosten mit knapp unter 3000 DM sehr hoch.
A. Sagredos beschreibt in seiner Patentanmeldung EP 0 640 834 A1 ein „Verfahren zur Bestimmung des Verdorbenheitsgrades von Ölen oder Fetten …“ über die Messung des spezifischen ohm`schen Widerstandes. Nachteil des Verfahrens ist, daß das Meßergebnis von der Art des Fritierfettes, vom Fritiergut und von Einträgen leitfähiger Bestandteile durch das Fritiergut, wie beispielsweise Wasser und Kochsalz, beeinflußt wird. Der spezifische ohm`sche Widerstand ist zudem stark temperaturabhängig, was eine – in der Praxis nicht realisierbare – Messung bei konstanter Temperatur erfordert.
Das US-Patent 5818731 enthält neben einer kapazitiven DK-Messung die Bestimmung des Rauchpunktes über eine Streulichtmessung mit einer Laserdiode und einer Photozelle. Bei dem vorgestellten Gerät handelt es sich allerdings nicht um ein Handgerät, welches Schnelltests vor Ort erlaubt. Zudem wurde bei Untersuchungen in verschiedenen Laboratorien außerordentlich unbefriedigende Wiederholbarkeiten und Vergleichbarkeiten bei der Ermittlung des Rauchpunktes gefunden [Zed86], [Zed73] und [Pau97].
Es ist daher ein Handgerät erforderlich, was aufgrund seiner Einfachheit Schnelltests erlaubt und – wie bereits an anderer Stelle erwähnt – gut mit den anerkannten (Labor-)Methoden korreliert.

Das vorgestellte Gerät benutzt ein Meßverfahren zur in situ Beurteilung von Fritierfett, das sicher und wirtschaftlich ist und routinemäßig in Restaurants und von Lebensmittelkontrolleuren eingesetzt werden kann.
Es wurden Substanzen im Gasraum über dem Fett isoliert, die den Geruch eines Fritierfettes maßgeblich beeinflussen und über deren Konzentration bzw. Verhältnis der Konzentrationen eine Aussage über den Verdorbenheitsgrad des Fettes möglich ist. Es wurde gefunden, daß die Meßergebnisse insbesondere die sensorischen Befunde und auch die Ergebnisse bei der Bestimmung der polaren Anteile sehr gut widerspiegelt. Dabei erwies sich die Zusammenarbeit mit Prof. Schieberle vom Institut für Lebensmittelchemie (IFL, München – Garching) und Dr. Thomas Hofmann von der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA, München – Garching) als besonders fruchtbar bei der Interpretation der Meßdaten. Das in dieser Arbeit angewandte HR/GC – SOMSA – Verfahren zur Ermittlung der Leitsubstanzen wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit den beiden Instituten entwickelt.
Das Gerät enthält mindestens 1 Gassensor zur Messung des Gehaltes von schwerflüchtigen, für den Geruch gebrauchten Fetts charakteristischen, Zersetzungsprodukten im Dampfraum über der Fettoberfläche. Zur Kompensation des Einflusses der Fettemperatur auf den Dampfdruck der gasförmigen Komponenten, wird zusätzlich ein Temperatursensor benötigt.
Eine leistungsfähigere Version des Gerätes verwendet zusätzlich Sensoren zur Messung von leichtflüchtigen Komponenten und der Feuchte.
Die Verarbeitung der Sensorsignale erfolgt mit einem Microcontroller.
Die oben aufgeführten Nachteile von LRSM, Veri Fry Test Kit, Fritest und Oxifrit-Test, FOS sowie der Verfahren in den Patentschriften EP 0 640 834 A1 und US 5818731 treten bei dem vorgestellten Gerät nicht auf.
Die Vorteile des vorgestellten Gerätes sind insbesondere:

- Gute Korrelation mit anerkannten Methoden (sensorische Beurteilung, polare Anteile)
- Keine Beeinflussung durch das Fritiergut oder die Art des Fritierfettes
- Keine Beeinflussung durch im Fett enthaltenes Wasser
- Meßergebnis innerhalb weniger Minuten
- Keine Vergleichsfette notwendig
- Keine Einschränkung der Betriebstemperatur
- Vor Ort einsetzbar, integrierte Stromversorgung
- Niedriger Anschaffungspreis

Zusätzlich ist es mit dem vorgestellten Gerät möglich, die Fritiertauglichkeit von frischem Fritierfett zu bestimmen. Eine leicht veränderte Version des Gerätes erlaubt es außerdem, den Rauchpunkt eines Fettes zu ermitteln.

Grundlagen

Fette und Öle

Chemischer Aufbau von Fetten

Fette und Öle: Chemisch gesehen sind die festen, halbfesten oder flüssigen Fette Glycerinester (= Ester des Glycerins) von Fettsäuren (= aliphatische Monocarbonsäuren) mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen (auch Glyceride genannt). Anders ausgedrückt sind Fette Glyceride der geradzahligen Fettsäuren:

$$\textbf{Glycerin + Fettsäuren} \xrightarrow{\textit{Veresterung}} \textbf{Fette + Wasser}$$

$$\textbf{Glycerin + Fettsäuren} \xleftarrow[\textit{Verseifung}]{} \textbf{Fette + Wasser}$$

Glycerin (1,2,3 – Propantriol) ist ein dreiwertiger Alkohol. Eigenschaften: farb - und geruchlos, viskos und hygroskopisch. Oberhalb 180 °C zerfällt es unter Wasserabspaltung in Di - und Polyglycerinether.
Natürliche Fette bestehen aus Mischungen verschiedener dieser Glyceride, wobei Glycerin entweder nur mit einer oder gleichzeitig mit verschiedenen Fettsäuren verestert sein kann. Im Allgemeinen sind natürliche Fette Triglyceride, d.h. alle OH – Gruppen sind durch Fettsäuren ersetzt.
Die folgende Abbildung (Abb. 11) zeigt ein typisches Glycerid :

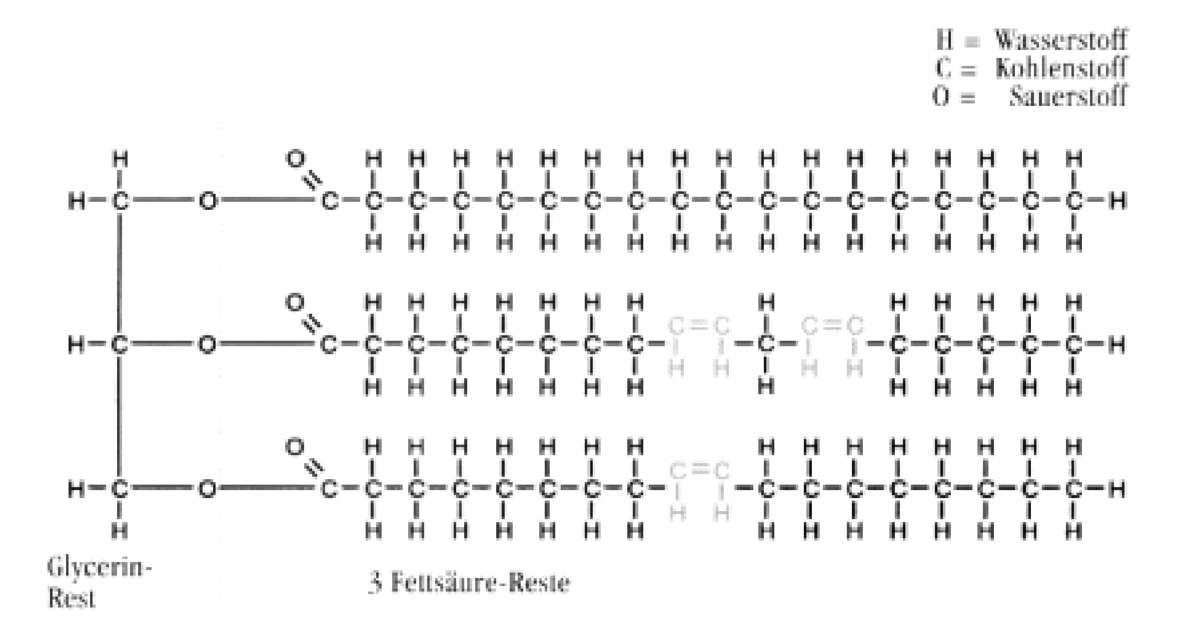


Abb. 1.1: Beispiel für ein Fettmolekül (Triglycerid)

Die am häufigsten vorkommende Fettsäure ist die Ölsäure, eine ungesättigte Fettsäure mit einer Doppelbindung. Sie ist in wechselnder Menge in allen natürlichen Fetten enthalten. Pflanzliche Fette enthalten vor allem Glyceride der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie

Laurinsäure und Myristinsäure, in tierischen Fetten sind vorwiegend Glyceride der Palmitin - und Stearinsäure vorhanden. Fette Öle, wie Erdnußöl oder Olivenöl bestehen fast nur aus Glyceriden ungesättigter Säuren.
An der Doppelbindung kann an der Luft eine sog. Autoxidation (s.u.) eintreten, so daß sich Peroxydverbindungen und Säuren mit niedriger C - Zahl bilden. Die Autooxidation wird begünstigt durch den Einfluß von Wärme. Das dabei entstehende schlechte Aroma (Geruch und Geschmack) von altem Fett rührt hauptsächlich von folgenden Verbindungen her :
niedere Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde (Pentanal, 2-Hexenal, Hexanal, Heptanal, Octanal, 2-Octanal, Nonanal), Alkohole.
Die Gelbfärbung von frischem Fett rührt von Carotinfarbstoffen her. Der Siedepunkt steigt mit dem Anteil langkettiger Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren senken den Schmelzpunkt.
Fettsäuren sind aliphatische Monocarbonsäuren. Die Viskosität steigt mit der Molekülmasse. Siede- und Schmelzpunkt steigen mit der Kettenlänge; Gemische schmelzen und sieden niedriger als deren Bestandteile.
Als *Autoxidation* bezeichnet man das Ranzigwerden des Fettes, d.h. den allmählichen oxidativen Abbau des Fettmoleküls ggf. unter katalytischer Wirkung von Licht und Metallspuren ohne jede enzymatische oder mikrobielle Einwirkung während der Lagerung bei Temperaturen unterhalb 60 °C [Plenz, Schwarz]. Die Oxidation erfolgt dabei an der einer Doppelbindung benachbarten Methylgruppe. D.h. ungesättigte Fettsäuren werden unter Esterspaltung oxidiert, als Folgeprodukte entstehen übelriechende niedere Carbonsäuren.
Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist abhängig von der Fettsäurezusammensetzung, der Sauerstoffkonzentration, der Temperatur, der Lichteinwirkung und der Anwesenheit von Proxidantien (= Stoffe, die den oxidativen Prozeß stark beschleunigen wie z.B. Schwermetallionen, insbesondere Eisen- und Kupferionen) und Antioxidantien.
Antioxidantien sind Substanzen, die zur Verhinderung der Oxidation in Fett oder fetthaltigen Lebensmitteln eingesetzt werden, um so die Haltbarkeit zu verlängern [Sch92]. Zu den natürlichen Antioxidantien gehören phenolische oder polyphenolische Verbindungen wie Tocophereole, Flavone, Cathechine und Cumarine sowie Ascorbinsäure und verschiedene Gewürze wie Rosmarin, Salbei und Thymian. Als künstliches Antioxidanz ist z.B. Silicon im Einsatz, welches in Deutschland jedoch nicht zugelassen ist. Es ist allerdings bedauerlich, daß hierzulande z.B. englisches Fritierfett verkauft werden darf, welches das unverdauliche Silicon enthält [Kel94].
Fettsäurezusammensetzung: Maßgebend für das Ranzigwerden ist der Gehalt eines Fettes an den 3 ungesättigten Fettsäuren: Öl-, Linol- und Linolensäure (18C:1, 18C:2, 18C:3). Der Anteil dieser Fettsäuren am Fett ist für das jeweilige Produkt charakteristisch (s.u.). Die ungesättigten Fettsäuren werden in Gegenwart von Sauerstoff nach einem radikalischen Kettenmechanismus unter Bildung von Monohydroperoxiden oxidiert. Die Oxidationsgeschwindigkeit wächst mit der Zahl der Doppelbindungen, also in der Reihenfolge Öl-, Linol-, Linolensäure. Die Monohydroperoxide zerfallen weiter in verschiedene flüchtige Verbindungen (s.o.), die als intensive Aromastoffe bereits in geringen Konzentrationen sehr stark Geruch und Geschmack des Lebensmittels negativ beeinflussen können [Bel92, But93, Fra87, Kin92, Kre93, Pon86, War74].
Im Einzelnen bildet sich aus der Ölsäure und den Oleaten Octanal und aus der Linolsäure bzw. den Linoleaten über ein Hydroperoxid Pentan, Pentanal und Hexanal. Aus der Linolensäure und den Linolenaten bildet sich Hexanal (2/3) und Ethan (1/3) (Abb. 1.2) [Kin92, Sel87, Löl83, Löl90, Bel92, Hau86, Sny88].

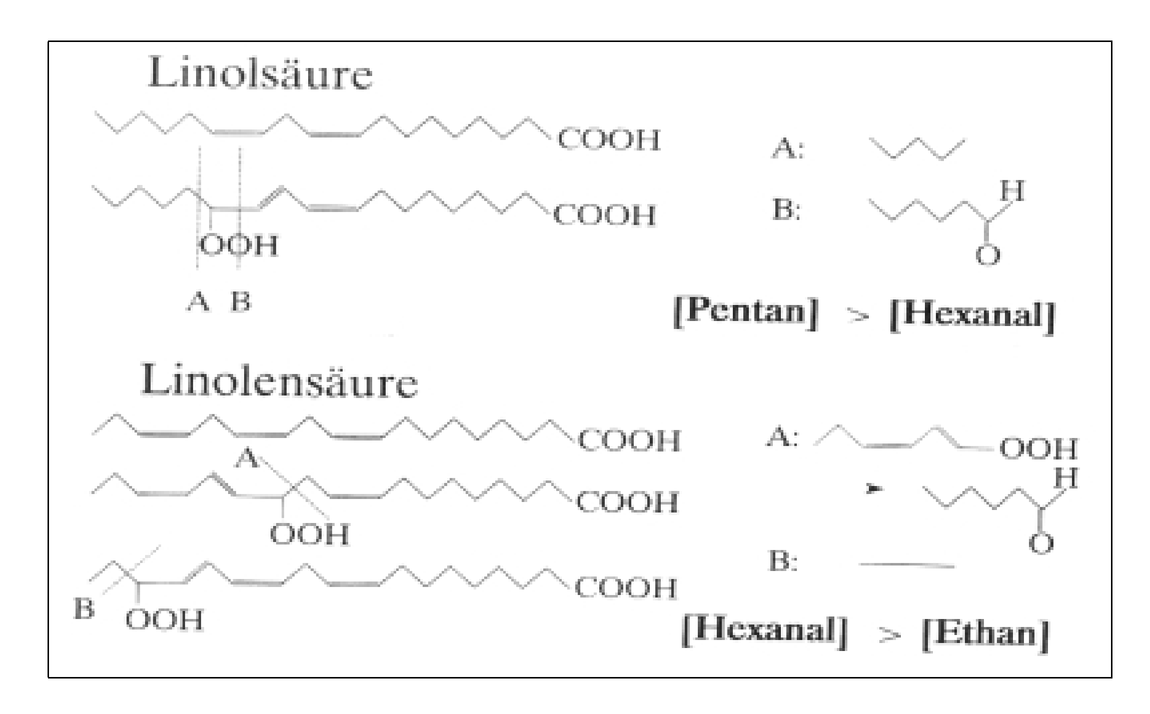


Abb. 1.2: Reaktionsablauf bei der Oxidation von Linolsäure und Linolensäure. Da der Reaktionsweg A energetisch bevorzugt ist gilt [A] > [B]. [Plenz]

Sauerstoffkonzentration: Fette können bei Raumtemperatur im Durchschnitt 3,8 mg Sauerstoff / 100g aus der Luft aufnehmen [Sch92]. Diese Konzentration ist völlig ausreichend, Fett verderben zu lassen. Sauerstoffentzug bzw. Schutzgas erhöhen deutlich die Lagerbeständigkeit.
Temperatur: Es gilt die RGT (ReaktionsGeschwindigkeitTemperatur)- Regel, d.h. eine Temperaturerhöhung um 10 °C bewirkt ein Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit. Grundlage dieser aus der allgemeinen Chemie bekannten Vant'hoff – Regel ist die Boltzmann – Verteilung, die eine exponentielle Temperaturabhängigkeit enthält.

Beim *Härten* von Fetten erfolgt eine Anlagerung von H-Atomen (= Hydrierung) an die Doppelbindungen, was den Sättigungsgrad erhöht. Dadurch erreicht man, daß die Oxidationsempfindlichkeit abnimmt, d.h. das Fett länger haltbar und belastbarer wird. Gleichzeitig wird der Schmelzpunkt höher (s.o.) und die Farbe wird heller.

Zusammensetzung von Speisefetten und -ölen

Für die Verwendung als Fritierfette kommen im Grunde alle Speisefette und -öle in Frage, wobei die Art des verwendeten Fettes stark vom Lebensraum abhängig ist. In Ländern des Mittelmeerraumes wird Olivenöl bevorzugt, nordische Länder verwenden tierische Fette, in Mitteleuropa werden pflanzliche Fette, wie Kokosfett oder Erdnußöl benutzt. Bei der Verwendung zum fritieren sollte darauf geachtet werden, daß der Gehalt an hoch ungesättigten Fettsäuren, wie Linolensäure möglichst niedrig liegt, da deren Oxidationsanfälligkeit sehr groß ist und somit das Fett schneller altert. Die folgende Abbildung (Abb. 1.3) gibt einen Überblick über die Zusammensetzung verschiedener Speisefette und -öle :

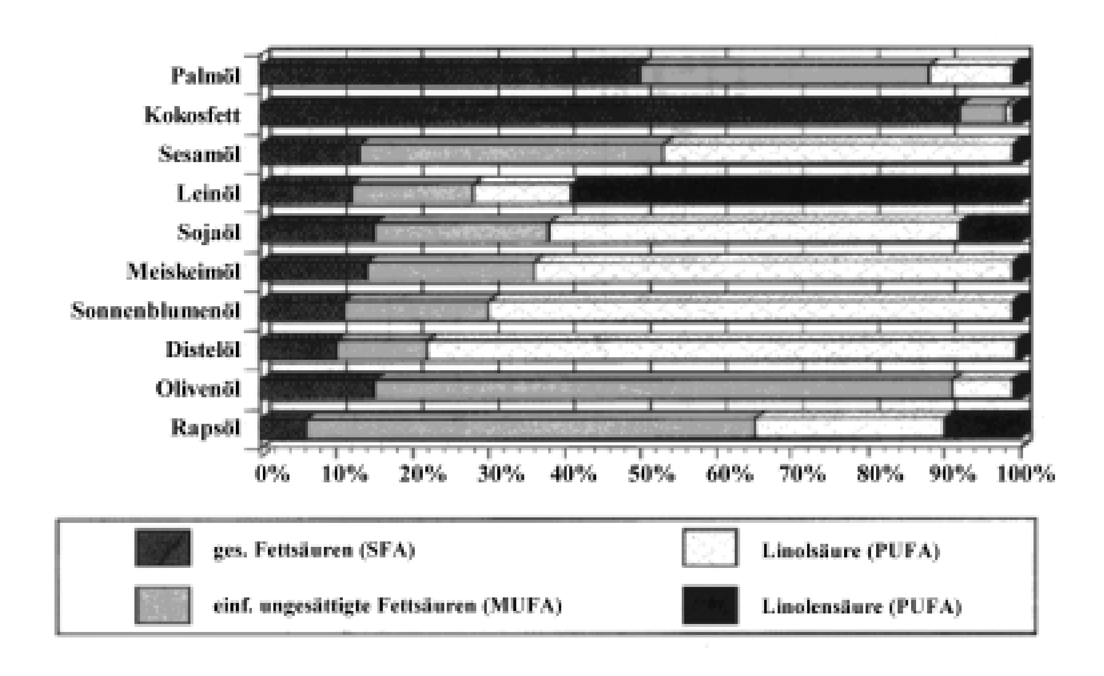


Abb. 1.3: Fettsäurenzusammensetzung verschiedener Speisefette und –öle [aid]

Das Fritieren

Geschichtliches

Das Fritieren als Methode der Nahrungszubereitung wurde schon 1600 v. Chr. von den alten Ägyptern verwendet. Hinweise auf das Fritieren stammen aus dem gleichen Zeitabschnitt , in dem der Gebrauch von Töpfen und Pfannen erwähnt wird.
Die tatsächliche Entdeckung des Fritierens ist nicht dokumentiert, aber die Sprache liefert Anhaltspunkte, die auf einen möglichen Ursprung deuten. Die lateinischen und griechischen Wörter für das Fritieren stammen von denen ab, die für das Rösten verwendet wurden, was darauf hindeutet, daß sich das Fritieren aus dem Rösten entwickelt haben könnte. Die alten Ägypter rösteten Nahrung in Töpfen, die aus Speckstein bestanden. Von der Röstung in einem Topf, der eine lange Zeit Wärme speichern kann, bis zum Fritieren ist es nur ein kurzer Schritt, insbesondere, wenn der Topf unbeaufsichtigt bleiben konnte. Fett und Bratensaft wurden aus dem Fleisch gewonnen, die Flüssigkeit wurde verkocht und als Resultat erhielt man Bratfleisch. Es ist sehr gut vorstellbar, daß das Fritieren beim Rösten eines sehr fetthaltigen Stück Fleisches in einem Speckstein – Topf über einem heißen Feuer entdeckt wurde.
Die Entdeckung des Bratens in Fett ist sicherlich eng gefolgt vom Fritieren, d.h. vom Braten in „tiefem Fett“. Die Römer nutzten ausgiebig das „Kochen in Öl“. Kochen in Öl bezieht sich zweifelsohne auf das Fritieren. Ungeachtet des Entdeckungsprozesses war der Reiz des Fritierens groß und es wurde zu einer grundlegenden und universellen Methode der Essenszubereitung.
Der prinzipielle Vorgang des Fritierens, wie er von den Römern überliefert wurde, blieb prinzipiell unverändert bis in die Neuzeit erhalten. Das Fritieren erfolgte in einem Kessel mit Öl, der auf einem Herd oder über offenem Feuer erhitzt wurde. Kleine Portionen von Nahrung wurden in heißes Öl getaucht und als „fritiert“ nach den Erfahrungen des Koches aus dem Öl entnommen. Ein Zwischenfall im der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, der sich in New York ereignete, brachte jedoch eine einschneidende Änderung.
Im Jahre 1853, als Commodore Cornelius Vanderbilt Ferien in einem Urlaubsort in Saratoga Springs machte, bestellte er fritierte Kartoffeln als seine Abendmahlzeit. Als sein Mahl serviert wurde, beklagte er sich darüber, daß die Kartoffelscheiben zu dick seien. Mit dieser Beschwerde ließ er die Kartoffeln zum Küchenchef zurückgehen. Der wütende Küchenchef schnitt daraufhin einige hauchdünne Kartoffelstücke und kochte sie, bis sie vollständig knusprig waren. Der Küchenchef war George Crum, ein eingeborener Amerikaner und er erwartete zweifelsohne noch etwas von Mr. Vanderbilt zu hören. Dies trat auch ein. Vanderbilt war begeistert von der goldenen Farbe, der Knusprigkeit und dem reichhaltigen Geschmack. Dieses Ereignis war die Geburtsstunde der Kartoffelchips.
Der erste wirkliche technologische Fortschritt geschah 1929, als die kontinuierlich arbeitende Friteuse durch die J. D. Ferry Company eingeführt wurde. Diese Entwicklung markierte den Beginn des Fritierens in industriellem Maßstab. [Per96]

Der Wärmetransfer

Das Fritieren schließt einen Wärmetransfer ein. Die Temperaturdifferenz bestimmt die Rate des Wärmetransfers. Die relevanten thermischen Eigenschaften von Fett und Fritiergut sind spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit und Schmelzwärme.

Es gibt drei grundlegende Mechanismen des Wärmetransports: Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung.

Wärmeleitung: Es gilt das erste Fourier - Gesetz der Wärmeleitung

$$\frac{q}{A} = -k\frac{dT}{dx}$$

q Wärmestrom

A Fläche, durch die der Wärmetransport erfolgt

$\frac{dT}{dx}$ Temperaturgradient

k Wärmeleitfähigkeitskonstante

Wärmeströmung (Konvektion): Der Wärmetransport ist an einen Materialtransport gekoppelt und der Temperaturdifferenz proportional. Ursache der freien Konvektion sind Dichteunterschiede. Der Wärmeübertrag durch Konvektion ist größer als der durch Wärmeleitung. Es gilt das Newton`sche Abkühlungsgesetz. Der Wärmetransfer ist direkt proportional zur Transfer-Fläche und zur Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Medium

$$g = hA\Delta T$$

g Wärmetransferrate

A Wärmeübertragungsfläche

ΔT Temperaturdifferenz

h Wärmetransportkoeffizient

Der Wert von h hängt von den Eigenschaften des Fluids, der Beschaffenheit der Oberfläche und der Geschwindigkeit des Materieflusses ab. Da Fett einen hohen h - Wert hat, findet hier ein starker Wärmetransport durch Konvektion statt.

Im konkreten Anwendungsfall während des Fritierens findet sowohl Wärmeleitung als auch Konvektion statt, wobei der Wärmetransport im Fett bevorzugt über Konvektion und der im Fritiergut bevorzugt durch Wärmeleitung erfolgt.

Thermische Eigenschaften von Fetten

Die spezifische Wärme von Fettsäuren oder Glyceriden nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Fettsäuren zu und nimmt ab, je ungesättigter das Fett ist. Die spezifische Wärme nimmt sehr stark mit zunehmender Temperatur zu (Tabelle 1.1). Für flüssige Fette, also Öle, wurde die spezifische Wärme im Temperaturbereich von 27 – 57 °C berechnet zu

$$C_p = 0{,}4914 + 0{,}004t$$

C_p spezifische Wärme [arb. units]

T Temperatur

Material	**Temperatur °C**	**Spezifische Wärme [arb. units]**
Trilaurin	66,0	0,510
	73,7	0,515
	81,9	0,519
	89,5	0,524
	97,1	0,530
Trimyristin	58,4	0,514
	65,3	0,518
	85,3	0,530
	91,9	0,534
Tripalmitin	65,7	0,519
	72,8	0,525
	86,8	0,533
	96,0	0,539
Tristearin	79,0	0,530
	88,8	0,536
	98,5	0,542

Tabelle 1.1: Spezifische Wärme von einfachen gesättigten Triglyceriden [Per96]

Sojaöl (Jodzahl: 128,3)	
Temperatur (°C)	Spezifische Wärme [arb. units]
80,4	0,493
130,9	0,526
172,3	0,558
209,6	0,590
240,2	0,617
271,3	0,666

Tabelle 1.2: Änderung der spezifischen Wärme von Sonnenblumenöl mit der Temperatur [Per96]

Der Dampfdruck

Der Dampfdruck ist mit dem Siedepunkt und der Verdampfungswärme des Fettes korreliert. Triglyceride haben einen ausgesprochen niedrigen Dampfdruck selbst bei Fritiertemperatur (Tabelle 1.3). Eigene FTIR-Messungen ergaben Konzentrationen, die deutlich unterhalb 10 ppm , d.h. unter der Detektionsgrenze des FTIR – Spektrometers, liegen mußten.

Stoff	Temperatur (°C)	
	0,05 mmHg	0,001 mmHg
Tributrin	91	45
Tricaproin	135	85
Tricaprylin	179	128
Tricaprin	213	159
Trilaurin	244	188
Trimyristin	275	216
Tripalmitin	298	239
Tristearin	313	253
Sojaöl	308	254
Olivenöl	308	253

Tabelle 1.3: Dampfdruck von Triglyceriden [Per96]

Der Rauchpunkt (RP)

Der Rauchpunkt ist ein indirektes Maß für die thermische Stabilität von Fetten, die in Kontakt mit Luft erhitzt wurden. Der RP ist die Temperatur, bei der unter definierten Bedingungen (Aufheizrate, Lichteinfall, Fettiegel, Raumtemperatur) anhaltende fadenförmige Raucher-scheinungen auftreten (siehe Experimentelles), (DGF – Einheitsmethoden C-IV 9) [Sch92].
Fettsäuren haben eine höhere Flüchtigkeit als Glyceride, so daß der RP von Fetten prinzipiell vom Gehalt an freien Fettsäuren (FFA) abhängt, wobei Fette gleicher Säurezahl (s.u.) aber kurzkettigen Fettsäuren niedrigere Rauchpunkte aufweisen als Fette mit höhermolekularen Fettsäuren [Sch92].
Die Bestimmung des RP im Labor ist stark subjektiver Natur, so daß es nicht verwunderlich ist, daß sich einzelne Laboratorien hinsichtlich der Bestimmung des RP stark unterscheiden können [Zed86].

Polymerisation und Viskosität

Polymerisation: Während des Fritierens kann es thermisch oder oxidativ zur Polymerisation kommen. In einigen Fällen kann dies zur Schaumbildung führen. Die Polymerisation zeigt sich an einer Zunahme der Viskosität (Abb. 1.7, Tabelle 1.4, siehe auch [Bos88]). Mit zu-nehmender Viskosität durch Polymerisation wächst die Absorption von Fett im Fritiergut. Da dies in einigen Fällen z.B. bei Doughnuts erwünscht ist, erfolgt oft eine Vorkonditionierung des Fettes. Eine Zunahme der Fettabsorption, die 30 – 40 % übersteigt, ist jedoch in der Regel unerwünscht.
Polymere verringern die Verdaubarkeit von Fritierfett[Pau97].

Die innere Reibung (*Viskosität*, Zähigkeit) wird spürbar, wenn z.B. in einer Flüssigkeit parallel zu einer ebenen Wand eine ebene Platte bewegt werden soll. Das erfordert eine Kraft, die dem Betrag nach gleich der Reibungskraft ist [Kuc89]

$$F_R = \frac{\eta A v}{z} \text{ bzw.}$$

$$F_R = \eta A \frac{dv}{dz}$$

F_R	innere Reibungskraft
A	Berührungsfläche
ν	Relativgeschwindigkeit zwischen Begrenzungsflächen
z	Abstand der Begrenzungsflächen voneinander
η	dynamische Viskosität, Zähigkeit, Koeffizient der inneren Reibung
$\frac{dv}{dz}$	Geschwindigkeitsgradient

Beachte: Die dynamische Viskosität nimmt bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur sehr stark ab: $\eta \approx A\ e^{b/T}$, worin A und b empirische Konstanten sind. Man erklärt dies nach der „Theorie der Platzwechselvorgänge“ (Abb. 1.4). Die Scherung eines Flüssigkeitsvolumens ist nur möglich, wenn Molekülschichten übereinander hinweg gleiten. Flüssigkeitsmoleküle sind zwar nicht an Ruhelagen fixiert wie die im Festkörper, aber die Verzahnung benachbarter Schichten bedingt Potentialwälle, die nach Boltzmann um so leichter zu überspringen sind, je höher die Temperatur ist. b bedeutet im Wesentlichen die Höhe eines solchen Potentialwalls, die Aktivierungsenergie des Platzwechsels. Ein analoges Bild trägt in der Plastizitätslehre zum Verständnis der Plastizität z.B. eines duktilen Metalls bei.

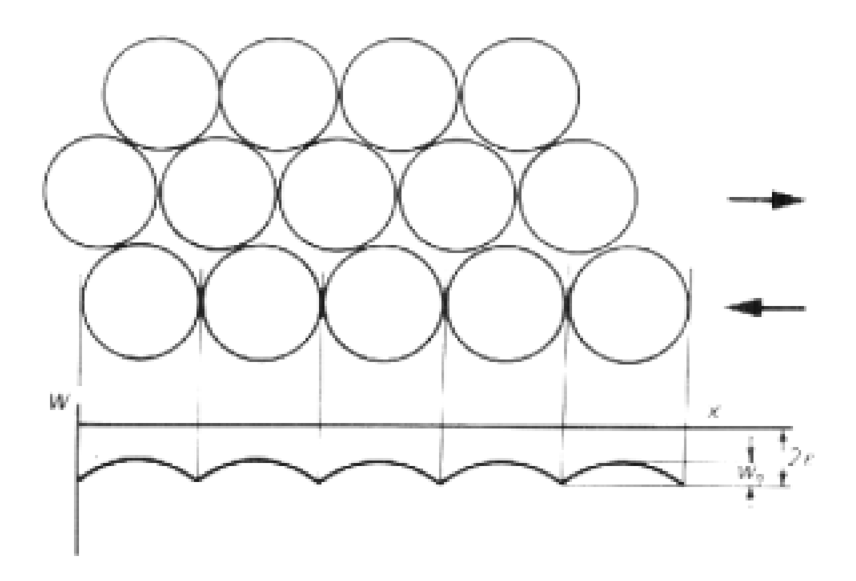


Abb. 1.4: Wenn eine Schicht von Kugeln über die darunterliegende gleitet, hat sie ein Potential der angegebenen Form zu überwinden. Die Höhe der Potentialbuckel W_η bestimmt die Viskosität der Flüssigkeit, die Energie 2ε der vollständigen Trennung ist die doppelte Oberflächenenergie

Laminare Strömung um eine Kugel (Stokes): Eine Strömung, deren Verhalten durch die innere Reibung bestimmt wird , heißt laminare oder schlichte Strömung (Gegensatz: turbulente Strömung). Ströme wie Flüsse oder Wasser in der Wasserleitung sind i. Allg. turbulent; die Blutzirkulation ist normalerweise laminar. Bei laminaren Strömungen gleiten selbst sehr dünne Flüssigkeitschichten glatt übereinander hin, bei turbulenten wirbeln sie ineinander.

Zieht man nun eine Kugel vom Radius r mit der Geschwindigkeit v durch eine Flüssigkeit, so haftet die unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsschicht an der Kugel. In einiger Entfernung herrscht die Strömungsgeschwindigkeit Null. Diese Entfernung ist von der Größenordnung r, also ist das Geschwindigkeitsgefälle $dv/dz \approx v/r$. Auf der Oberfläche $4\pi r^2$ der Kugel greift also eine bremsende Kraft

$$F \approx -\eta \frac{dv}{dz} 4\pi r^2 \approx -4\pi\eta vr$$

Mit dieser Kraft muß man ziehen, um die Geschwindigkeit v zu erreichen. Die genauere, deutlich aufwendigere Rechnung liefert das Stokes - Gesetz

$$F = -6\pi\eta vr.$$

Diese Kraft erfährt die Kugel, wenn sie von einer Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit v umströmt wird.
Das Stokes – Gesetz erlaubt die Bestimmung der Viskosität (Höppler – Viskosimeter). Durch ein mit der zu messenden Flüssigkeit gefülltes Rohr konstanten Querschnitts läßt man eine Kugel sinken und bestimmt aus Sinkweg und –zeit die Sinkgeschwindigkeit als Maß der Viskosität (siehe Experimentelles).
Aus dem Ansatz

$$\text{Reibungskraft } F_R = \text{Gewichtskraft } G - \text{Auftriebskraft } F_A$$

ergibt sich

$$\eta = \frac{2}{9} (\rho_K - \rho_M) g r^2 \frac{1}{v}$$

mit

$$v = s/t$$

ergibt sich

$$\eta \propto t$$

v	Sinkgeschwindigkeit
s	Sinkweg
t	Falldauer
r	Radius der Kugel
ρ_K	Dichte der Kugel
ρ_M	Dichte des Mediums
g	Fallbeschleunigung
η	dynamische Viskosität

Dielektrizitätskonstante (DK) und totaler polarer Anteil

Füllt man das elektrische Feld mit einem nichtleitenden Stoff (Dielektrikum, hier das Fett), so wird ein Teil der Verschiebungsdichte D durch Polarisation des Dielektrikums gebunden. Die Feldstärke sinkt von E_0 auf E (bei gleicher Verschiebungsdichte D). Das Verhältnis dieser beiden Feldstärken nennt man Permittivitätszahl oder relative Dielektrizitätskonstante ε_r [Kuc89].

$$\varepsilon_r = E_0 / E$$

Hält man die elektrische Feldstärke E konstant, so steigt beim Eindringen des Dielektrikums die Verschiebungsdichte von D_0 auf D. Es gilt:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E$$

Molekular gesehen beruhen die dielektrischen Eigenschaften auf zwei Hauptmechanismen: Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation.
Verschiebungspolarisation: Die Ladungen, aus denen atomare Teilchen bestehen (Kerne, Elektronen, Ionenrümpfe), sind nicht starr verbunden, sondern durch Kräfte, die in erster Näherung elastisch (proportional zur Auslenkung) sind, an ihre Ruhelage gebunden; $f = -kx$. Ein äußeres elektrisches Feld E übt auf eine solche Ladung Q eine Kraft QE aus und lenkt sie um $x = F/k = QE/k$ aus. Dadurch entsteht ein atomares Dipolmoment

$$P = \alpha E$$

mit der Polarisierbarkeit α.
Wenn jedes Teilchen im homogenen Feld so polarisiert ist, heben sich die Ladungen im Inneren jedes Volumenelementes auf. An jeder freien Oberfläche bleiben aber Flächenladungen. So daß sich bei der Anzahldichte n der Teilchen eine makroskopische Polarisation (Dipolmoment/Volumen)

$$P = \mathrm{n}\, p = \mathrm{n}\alpha E$$

ergibt. Stoffe, bei denen nur Verschiebungspolarisation auftritt nennt man dielektrische Stoffe:

$$\alpha, \varepsilon \neq f(T) \neq (E)$$

Orientierungspolarisation: Manche atomaren Teilchen besitzen infolge ihres Baus auch im feldfreien Raum schon ein Dipolmoment (sog. Paraelektrische Stoffe wie polare Moleküle also z.B. Wasser, Alkohole, Säuren (Fettsäuren) usw.). Da aber die Wärmebewegung die Richtung einer großen Anzahl solcher Dipolteilchen i.A. regellos verteilt, besteht ohne angelegtes Feld keine dielektrische Polarisation. Ein elektrisches Feld zwingt die Momente etwas in Vorzugsrichtung, und zwar um so mehr, je stärker das Feld und je tiefer die Temperatur ist, denn die Wärmebewegung stört die Einstellung der Dipole. Die DK zeigt das Curie - Verhalten

$$\varepsilon \propto 1 / T.$$

Die teilweise Einstellung in Feldrichtung braucht eine meßbare Zeit, um so länger, je viskoser das umgebende Medium ist. In hochfrequenten Wechselfeldern kann es daher vorkommen, daß die Dipoleinstellung dem Feld nachhinkt (dielektrische Relaxation).
Es bleibt festzuhalten, daß bei der experimentellen Bestimmung der DK sowohl Temperatur als auch Meßfrequenz einen Einfluß auf das Meßergebnis haben [Ger89].

Die Dielektrizitätskonstante von Fetten und Ölen liegt normalerweise im Bereich um 3,0 [Sch92] (DK von frischem Fett: Olivenöl: $\varepsilon_r = 3$; Rapsöl: $\varepsilon_r = 2{,}2$ [Kuc89]). Beim Erhitzen nimmt mit dem Anstieg der polaren Anteile auch die DK des Fettes zu.

Man kann die DK eines Stoffes z.B. mit Hilfe einer Meißner´schen Rückkopplungsschaltung ermitteln. Entsprechend der Definition der DK kann sie für einen Stoff bestimmt werden, indem man die Kapazität eines Kondensators mit und ohne Dielektrikum mißt. Dazu kann man einen Schwingkreis benutzen, der von einem Sender zu erzwungenen Schwingungen erregt wird und im Resonanzfall mit der Frequenz

$$\omega_0 = \sqrt{1/LC}$$

schwingt. Ist die Induktivität des Schwingkreises bekannt, dann kann über die Frequenzmessung eine Kapazität bestimmt werden. Bei bekannter Geometrie kann dann weiter auf die DK geschlossen werden.[Pra91]

Die spezifische Wärmekapazität

Will man die Temperatur eines Körpers erhöhen, dann muß ihm Energie zugeführt werden. Man bezeichnet diejenige Energiemenge Q , die zu einer Temperaturerhöhung um 1 K führt, als Wärmekapazität C des Körpers.

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Sie ist bei homogenen Körpern proportional zur Masse des zu erwärmenden Körpers. Bezieht man sie auf ein Kilogramm (Mol), dann spricht man von der spezifischen (molaren) Wärmekapazität c dieser Substanz:

$$dQ = cm\, dT$$

Die spezifische Wärmekapazität ist nicht konstant sondern temperaturabhängig.
Im allgemeinen muß unterschieden werden, ob eine rein thermische Wechselwirkung vorliegt (d.h. die gesamte zugeführte Energie dient zur Temperaturerhöhung) oder ob gleichzeitig vom System Arbeit geleistet wird (z.B. Expansionsarbeit), d.h. ob der Druck konstant bleibt (c_p) oder ob das Volumen konstant bleibt (c_v). Da hier nur Flüssigkeiten bzw. feste Körper betrachtet werden, kann aufgrund der geringen Volumenänderung bei Erwärmung $c_v \approx c_p$ gesetzt werden.
Die spezifische Wärmekapazität kann mit einem *Mischungskalorimeter* bestimmt werden. In einem Gefäß bekannter Wärmekapazität C_w befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge (z.B. Fritierfett) der Masse m_1 der Temperatur T_1. Ein Probekörper (z.B. aus Kupfer) hat die Masse m_2 und wird auf die Temperatur T_2 z.B. in einem Ofen erhitzt. Läßt man ihn in das Kalorimeter fallen, stellt sich nach einer Weile eine Mischungstemperatur T_m ein. Nach

dem Energiesatz gilt, daß aufgenommene und abgegebene Wärmemenge gleich sind (Richmannsche Mischungsregel):

$$Q_{ab} = c_2m_2(T_2 - T_m) = Q_{auf} = (cm_1 + C_w)(T_m - T_1)$$

$$\Rightarrow c \propto (t_m - t_1)/(t_2 - t_m)$$

Die Wärmekapazität von Kalorimetergefäß + Rührer + Thermometer nennt man Wasserwert. Man beachte, daß der Wasserwert von Gefäßen aus schlecht wärmeleitenden Materialien vom Füllstand abhängig ist.
Wärmeverluste beim Kalorimeter: Wenn man das Temperatur – Zeit – Diagramm (t - τ - Kurve) eines solchen Mischungsprozesses aufnimmt, dann würde sich vorher und nachher ein horizontaler Kurvenverlauf (t = konst.) ergeben, wenn das Kalorimeter vollständig isolierend wäre. Infolge der stets vorhandenen Verluste an die Umgebung sind dies in der Realität Stükke von Exponentialkurven, die sich der Umgebungstemperatur t_u annähern (Newtonsches Abkühlungsgesetz). Dies führt zu einem Fehler bei der Messung, der einfach korrigiert werden kann.
Man kann annehmen, daß der Wärmeverlust an die Umgebung pro Zeiteinheit proportional ist zum Temperaturunterschied zwischen Kalorimeter und Umgebung

$$\frac{dQ}{d\tau} = k(t_k - t_u)$$

Die im Zeitraum (τ_2 - τ_1) abgegebene Wärmemenge ist daher

$$Q = k \int_1^2 (t_k - t_u)\, d\tau$$

Das Integral bedeutet jedoch anschaulich die Fläche zwischen der Abkühlkurve $t_k(\tau)$ und der Geraden t_u = konst. im Zeitintervall (τ_2 - τ_1) (Abb. 1.5).

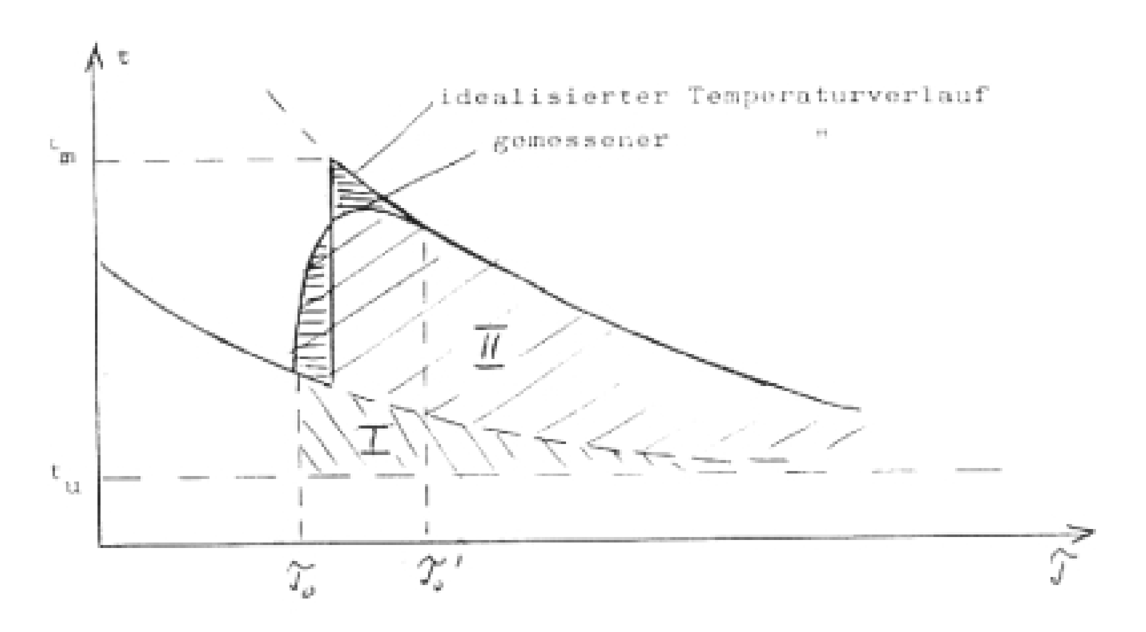


Abb. 1.5: Realer und idealisierter Temperaturverlauf des Kalorimeter - Inhalts

Diese Fläche ist proportional zur Wärmemenge, die während dieser Zeit vom Kalorimeter an die Umgebung abgegeben wurde. In der Abb. 1.5 ist dies z.B. die Fläche I für $\tau_1 = \tau_0$ und τ_2 gegen unendlich, d.h. bei Abkühlung bis auf Umgebungstemperatur. Führt man nun dem Kalorimeter eine bestimmte Wärmemenge Q zu, so erfolgt die Erwärmung des Kalorimeters nicht schlagartig, sondern beansprucht eine gewisse Zeit ($\tau_0^{'} - \tau_0$), so daß man den in der Abb. angedeuteten Kurvenverlauf erwartet. Die Fläche II ist wiederum proportional zur zugeführten Wärmemenge Q_z. Würde man aus diesem Diagramm die Mischungstemperatur entnehmen, so erhielte man einen zu kleinen Wert, da infolge der Verluste die Abkühlung auch während des Mischungsprozesses fortschreitet. Zur Ermittlung der korrekten Mischungstemperatur muß man von einem schnellen Temperaturausgleich (Temperatursprung) ausgehen, wobei die Tatsache ausgenutzt wird, daß die zugeführte Wärmemenge unabhängig vom zeitlichen Verlauf des Wärmeaustausches ist. Man kann daher den Temperaturanstieg durch eine Sprungkurve ersetzen, wenn darauf geachtet wird, daß sich die Fläche II (sie ist proportional zu Q_z!) nicht ändert, d.h. die beiden kleinen Dreiecke in den Abbildungen müssen flächengleich sein. Der so ermittelte Temperaturunterschied würde gemessen, wenn sich die Mischungstemperatur sofort einstellen würde.[Kuc89, Ger89, Pra91]

Relative Fritierstabilität

Als die relative Fritierstabilität wird die Zeitspanne in Stunden bezeichnet, die ein Fett benötigt, um einen Foodoil-Sensor – Wert (FOS) (siehe Experimentelles) von 3.0 zu erreichen [Sch96]. Ein FOS – Wert von 3,0 entspricht einem Gehalt von 15 bis 16 % polarer Anteil im Fett [Weg94, Sch93].

Peroxidzahl

Die Peroxidzahl ist ein Maß für die Konzentration an gebildeten Hydroperoxiden im Fett [Sch92]. Die Höhe der Peroxidzahl ist ein wichtiges Maß für die Beurteilung des Verdorbenheitsgrades eines Fettes (Abb. 1.6), da bei der Alterung von Fetten durch Oxidation aus den zuerst entstehenden geschmacklosen Hydroperoxiden durch Sekundärreaktionen Zerfallsprodukte hervorgehen, die den typischen Geruch und Geschmack verdorbener Fette hervorrufen [Sch92].
In der Zersetzungsphase der Peroxide entstehen die flüchtigen und nichtflüchtigen Abbauprodukte

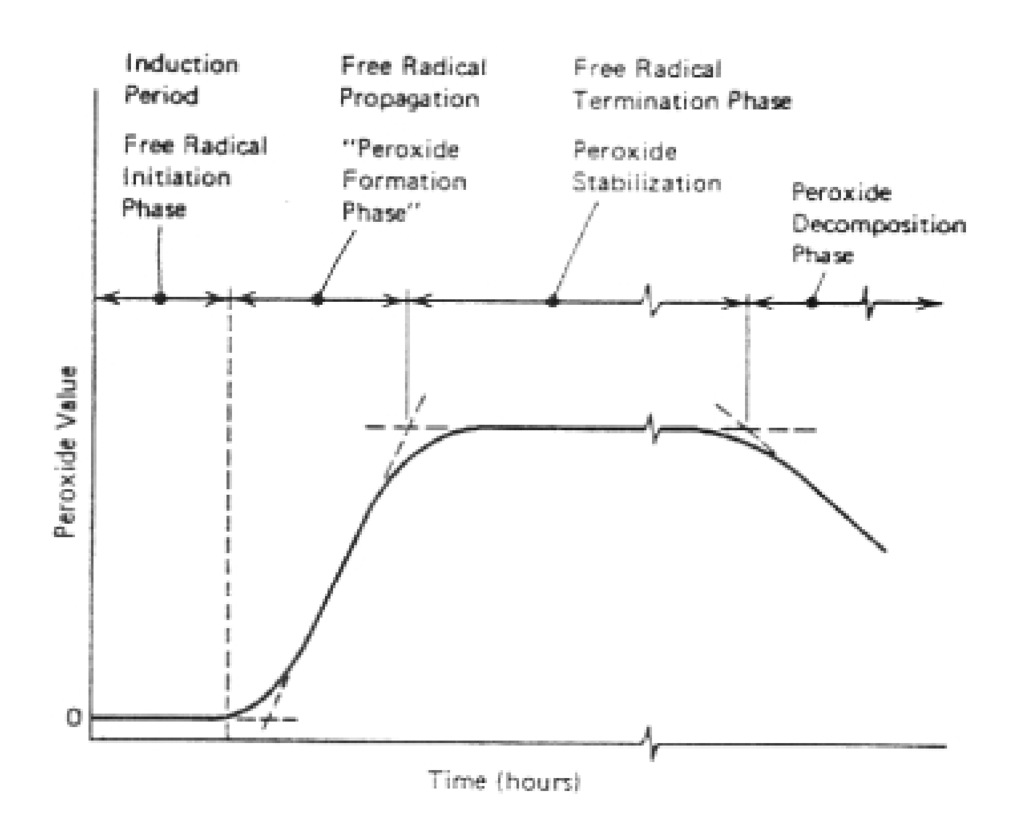


Abb. 1.6: Peroxidbildung und Zersetzung in Abhängigkeit von der Fritierdauer [Per92]

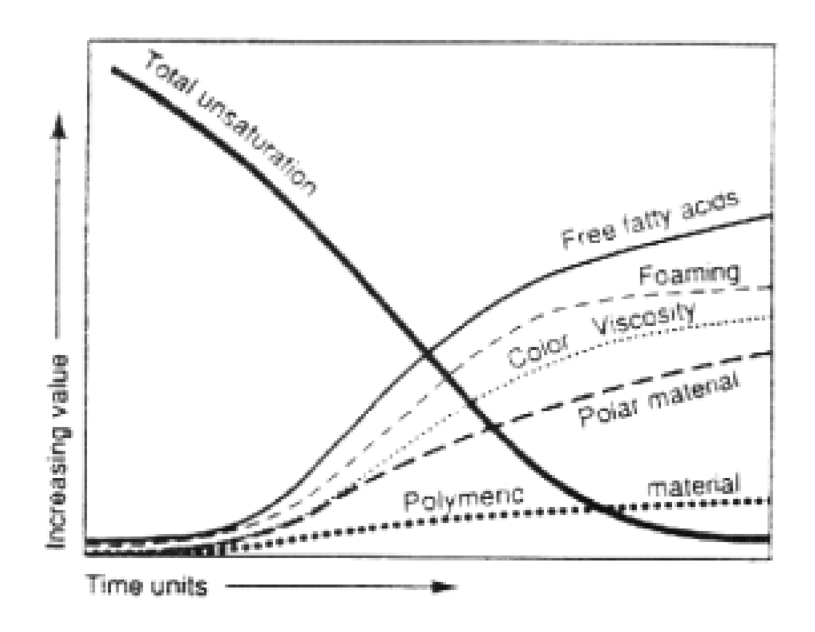


Abb. 1.7: Qualitätsänderung von Fritierfetten während des Gebrauchs [Per92]

Zum Fritieren verwendetes Fett									Konti-nuier-lich er-hitztes Fett
	0 h	**3 h**	**6 h**	**12 h**	**30 h**	**60 h**	**80 h**	**90 h**	**90 h**
Frei Fettsäu-ren (% Ölsäure)	0,12	0,13	0,13	0,17	0,30	0,88	-	1,37	0,32
Pero-xidzahl (meq/kg)	1,34	1,53	1,63	2,75	1,92	2,41	-	2,94	2,20
Iodzahl (Wijs)	128,00	128,00	127,00	126,00	126,00	123,00	-	124,00	122,00
Bre-chungs-index (40 °C)	1,4625	1,4675	1,4680	1,4681	1,4681	1,4681	-	1,4681	1,4681
Farbe (Photo-me-trisch)	2,86	3,26	3,92	4,58	5,26	8,04	-	8,56	12,47
Visko-sität (centi-stokes, 37,7 °C)	39,7	40,0	40,3	43,2	42,3	44,9	-	43,9	50,4
Schaum bildung (mL)	-	-	-	-	-	-	-	-	200,00

Tabelle 1.4: Physikalische und chemische Änderungen von Maisöl während des Fritierens und beim kontinuierlichen Erhitzen [Per96]

Vorgänge zwischen Fritiergut und Fritierfett

Fritieren ist in erster Linie ein Dehydratisierungsprozeß, wobei Wasser und wasserlösliche Inhaltsstoffe von dem Fritiergut in das Fritierfett übergehen bzw. als Wasserdampf das Fett wieder verlassen. Daneben wird vom Fritiergut Fett aufgenommen (Abb. 1.8).

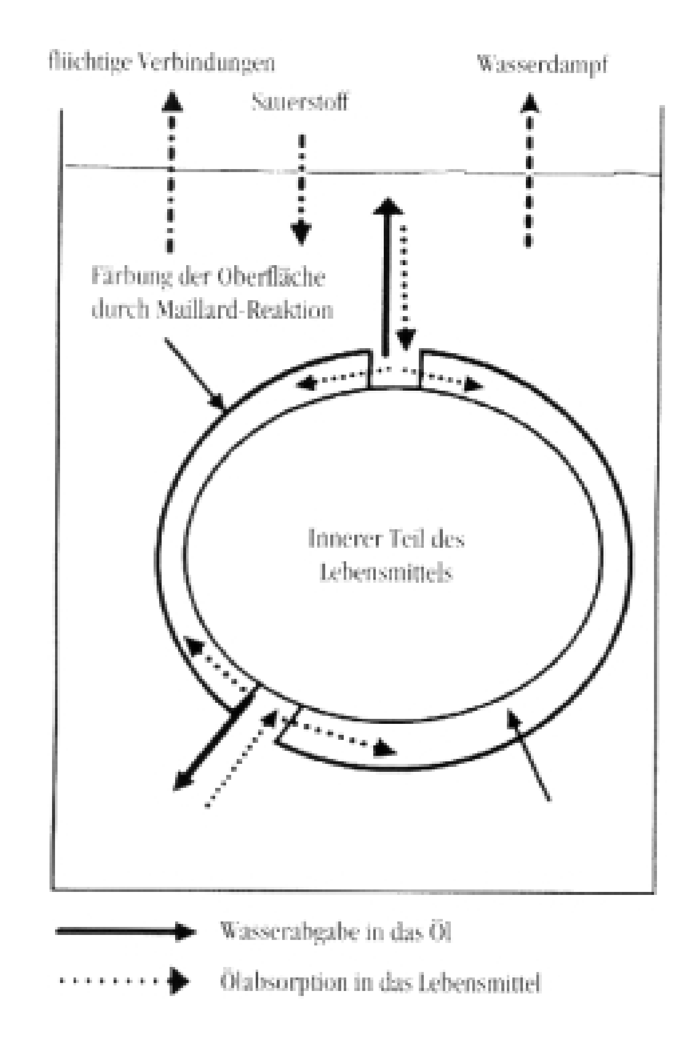


Abb. 1.8: Vorgänge zwischen Fritiergut und Fritierfett während des Fritierens

Bevor auf die Vorgänge zwischen Fritierfett und Fritiergut im einzelnen eingegangen wird, sollen im Folgenden kurz die zum Verständnis erforderlichen physikalischen Grundlagen aufgezeigt werden, die zum Verständnis der Dynamik des Fritierens beitragen.

Der Fritiervorgang

Wird das Fritiergut in das Fritierfett eingebracht, kommt es zu einer Migration des Wassers aus dem Inneren des Fritierguts in die äußeren Schichten, um dort die Verluste der Dehydration auszugleichen. Diesen Vorgang kann man sich als ein „Pumpen" von Wasser aus dem Inneren des Lebensmittels nach außen vorstellen. Da das freiwerdende Wasser nur schlecht von der hydrophilen Oberfläche des Lebensmittels in das hydrophobe Fritierfett migriert, bildet sich eine dünne Dampfschicht zwischen Fett und Lebensmittel aus, die als Isolator dient. Aufgrund dessen wird die Oberfläche des Fritierguts „gekühlt" und ein Verkohlen oder Anbrennen verhindert, solange Wasser das Lebensmittel verläßt. Obwohl die Temperatur des Fritierfettes im günstigsten Fall zwischen 180 °C und 190 °C liegt, wird im und um das Fri-

tiergut nur eine Temperatur von etwa 100 °C erreicht. Die Dampfschicht um das Lebensmittel ist aber instabil. Wasser erreicht über das Fett die Oberfläche des Fettes und verdampft.
Während des Wasserentzugs auf drei Prozent oder weniger bildet sich an der Oberfläche des Lebensmittels, je nach Produkt, eine Haut oder dicke Kruste mit zahlreichen Hohlräumen und Poren. Die Oberfläche des Fritierguts vergrößert sich. In der Bildung dieser Kruste liegt ein wesentlicher Unterschied der in der Friteuse fritierten Produkte gegenüber gekochten Lebensmitteln.
Das Fett dringt in die durch den Wasserverlust freigewordene Hohlräume wie in einen Schwamm ein, und der innere Teil des Fritierguts wird gekocht.

Bei Temperaturen von 170-190 ° C bildet sich z.B. auf der Oberfläche der von Pommes frites eine Kruste aus geronnenem Eiweiß und karamelisiertem Zucker. Die braune Färbung dieser Kruste wird durch die sogenannte Maillard-Reaktion (benannt nach ihrem Entdecker, dem französischen Biochemiker Louis Maillard)hervorgerufen, eine Reaktion von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen mit verschiedenen Zuckern der Kartoffel wie Glucose und Fructose. Diese Reaktion ist auch für den malzig-röstigen Geschmack von Pommes frites verantwortlich. Ist allerdings der Zuckergehalt einer Kartoffel zu hoch, so schlägt der malzig-röstige Geschmack in einen verbrannt-rußigen Geschmack um. Um das zu verhindern, werden Kartoffeln vor dem Fritieren oftmals blanchiert. Durch heißes Wasser entzieht man ihnen einen Teil ihres Zuckers. Nicht nur der Zuckeranteil einer Kartoffel ist eine kritische Größe beim Fritieren, die Kartoffel darf auch nicht zuviel Wasser enthalten. Der Wassergehalt sollte keinesfalls über 80% liegen, der Stärkegehalt bei 14-17%. Die strengen Anforderungen an die Kartoffel führen letztlich dazu, das von rund 160 verschiedenen Kartoffelsorten nur wenige zum Fritieren geeignet sind. Die gebräuchlichsten Sorten sind Bintje, Clarissa und Agria.
Die Maillard-Reaktion beschleunigt sich mit steigender Temperatur und verläuft optimal bei einem Wassergehalt von 12 bis 18%.

Qualitätsveränderungen des Fritierfettes während des Fritierens

Die Qualität des Fritierguts und die Qualität des Fritierfettes sind eng miteinander verknüpft. Nach Blumenthal (1991) kann man den Zustand eines Fritierfettes in unterschiedliche Phasen einteilen, die im Laufe seines Abbauprozesses durchlaufen werden (Abb. 1.9). Dabei treten im Fett verschiedene Veränderungen auf (Tabelle 1.5).

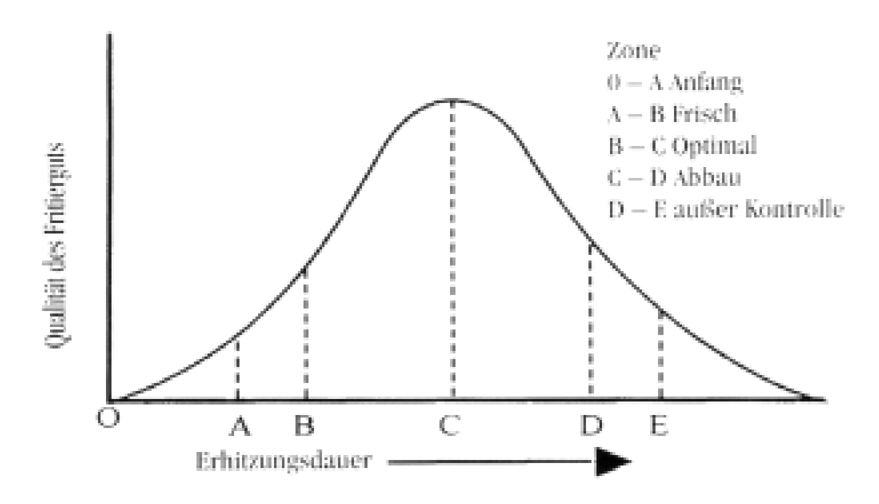


Abb. 1.9: Qualität des Fritiergutes in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer (modifiziert nach Blumenthal, 1991)

Zustand	Beschreibung	Triglyceride (%)	Polare Fette (%)	Polymere (%)	freie Fettsäu-ren (%)
Neu	kein oberflächenaktives Material	> 98	< 2	0,5	0,03
Anfang	einiges oberflächenaktives Material	90	10	2	0,5
Frisch	Gut für Krapfen	85	15	5	1
Optimal	Gut für Fleisch, Pommes Frites, Gemüse usw.	80	20	12	3
Abbau	Viel oberflächenaktives Material	75	25	17	5
Außer Kontrolle	Sehr starker Abbau	65	35	25	8

Tabelle 1.5: Verschiedene Zustände eines Fritierfettes nach Veränderungen in der Zusammensetzung (Angaben nach Stauffer, 1996)

Zunächst wird in der ersten Phase von dem unbenutzten, frischen Öl ausgegangen, das keinerlei Fritieraroma enthält. Aufgrund des Mangels an oberflächenaktiven Substanzen (Tenside) wird der Abtransport des Wassers behindert, der Wärmetransport zum Fritiergut ist eingeschränkt, und auch die Fettabsorption ist gering, so daß das Fritieren mit frischem Fett erschwert wird. In den nächsten Phasen kommt es aufgrund verschiedener Einflußgrößen zur Bildung oberflächenaktiver Substanzen (freie Fettsäuren, Mono-glyceride). Der Anteil an fritiertypischen Geschmacks- und Geruchsstoffen nimmt zu, bis es dann in der optimalen Phase auch zu einer optimalen Ölabsorption durch das Fritiergut kommt. Danach verschlechtert sich der Zustand des Öls und somit auch der Zustand des darin verarbeiteten Fritierguts. Die Farbe des Fettes wird immer dunkler, der Geschmack ranzig und kratzig, und die Fettabsorp-

tion des Fritierguts steigt stark an. Die Dauer des direkten Kontakts zwischen Fritiergut und Fritierfett nimmt während dieser Phasen stark zu *(Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 1994).* So beträgt der Kontakt in der ersten Phase nur etwa 10 % der gesamten Fritierdauer. 50 % in der optimalen Phase und nahezu 100 % in der letzten Ph ase.
Bei großen und komplexen Lebensmitteln läßt sich der Energietransfer in das Lebensmittel nicht allein durch eine längere Verweildauer des Fritierguts im Fritierfett oder mit Hilfe einer höheren Fritiertemperatur erreichen. Entscheidend ist viel eher die Größe der Friteuse sowie die Art und die Menge des verwendeten Fritierfettes. Längere Verweildauern und höhere Temperaturen führen statt dessen nur zu einem schnelleren Abbau des verwendeten Fritierfettes.
Während der ersten Fritierdurchgänge nehmen die Lebensmittel jeweils annähernd die gleiche Menge Fett auf. Mit zunehmender Viskosität des Fritierfettes im Laufe des Fritierens steigt die Fettaufnahme des Lebensmittels immer stärker an. Neben der Anzahl der Fritierdurchgänge ist die Fettaufnahme des Lebensmittels auch sehr stark von der Art des Fritiergutes abhängig.
Neben der Abgabe von Wasser aus dem Lebensmittel kommt es auch zu einem Austausch zwischen dem Fett des Fritiergutes und dem Fritierfett. So läßt sich über die Verwendung bestimmter Fritierfette sehr gut die Fettsäurezusammensetzung des Fritiergutes bestimmen und verändern. Das Fritierfett kann durch diesen Austausch in seiner Fettsäurezusammensetzung so verändert werden, daß seine Oxidationsanfälligkeit ansteigt.

Anforderungen an ein Fritierfett

Für die Verwendung als Fritierfette kommen im Grunde alle Speisefette und -öle in Frage, wobei die Art des verwendeten Fritierfettes sehr stark vom Lebensraum abhängig ist. So wird in Ländern des Mittelmeerraums Olivenöl bevorzugt, wohingegen in Nordeuropa vorwiegend tierische Fette verwendet werden (s.o.). Nach eigenen Erfahrungen ist dabei anzumerken, daß diese Öle nach einmaligem Gebrauch praktisch nicht mehr verwendbar sind und daher für die Gemeinschaftsverpflegung nicht in Betracht kommen. Allgemein läßt sich sagen, daß sich zum Fritieren am besten reine Pflanzenfette wie z.B. Kokosfett und Erdnußfett eignen [Bdl99].
Bei der Verwendung von Speiseölen zum Fritieren sollten diese so gewählt werden, daß die Gehalte an hoch ungesättigten Fettsäuren, wie Linolensäure, möglichst niedrig liegen, da deren Oxidationsanfälligkeit sehr groß ist. So ist z.B. Leinöl aufgrund seines hohen Gehalts an Linolensäure zum Fritieren völlig ungeeignet (Abb. 1.3 s.o.). In Frankreich ist aus diesem Grund der Gehalt an Linolensäure in Fritierfetten auf zwei Prozent begrenzt worden. Tierische Fette haben zwar einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren, jedoch sind sie aufgrund ihres Cholesteringehalts zum wiederholten Fritieren nicht geeignet [Pau97]. Grundsätzlich sollten an ein Fritierfett folgende Anforderungen gestellt werden:

- stabil gegen Ranzigkeit
- gleichbleibende Qualität
- lange Lebensdauer
- keine negative Beeinflussung des Lebensmittels in Geruch und Geschmack
- stabil gegenüber der Bildung von Rauch auch nach längerem Gebrauch
- Fähigkeit zur Bildung einer appetitlichen goldbraunen Oberfläche auf dem Fritiergut
- Fähigkeit, Lebensmittel mit angenehmem Geschmack und angenehmer Textur zu bilden

Neben den *konsistenten Fetten* (Stangenfette, Blockware) sind zunehmend semifluide bzw. *halbflüssige Fette* anzutreffen, die sich durch spezielle Dosiereigenschaften wie Kippfähigkeit bei Raumtemperatur auszeichnen [Sch96].

So wird z.B. in der neuen Mensa der Uni Gießen halbflüssiges Fritierfett zum Fritieren von Pommes frites, Schnitzel usw. verwendet. Das Fett läuft relativ gut aus den 10 Liter Eimern, in denen es angeliefert wird. Im Gegensatz dazu muß gehärtetes Fett erst etwas erhitzt werden, um es aus dem Eimer zu entnehmen. Dies ist jedoch unter Umständen mit einer nicht unerheblichen Brandgefahr verbunden. Andererseits kann das halbflüssige Fett aufgrund seiner geringeren Viskosität besser vom Fritiergut abfließen, so das z.B. die Pommes frites trokkener sind, d.h. weniger Fett enthalten , was sowohl aus ästhetischen als auch aus gesundheitlichen Gründen vorteilhaft ist. Allerdings sollte auf den höheren Preis halbgehärteten Fettes hingewiesen werden [Bro98].

Chemische Veränderungen

Während der Erhitzung laufen im Fritierfett eine Reihe von chemischen Veränderungen ab (Abb. 1.10), die im Laufe der Zeit äußerlich sichtbar werden.

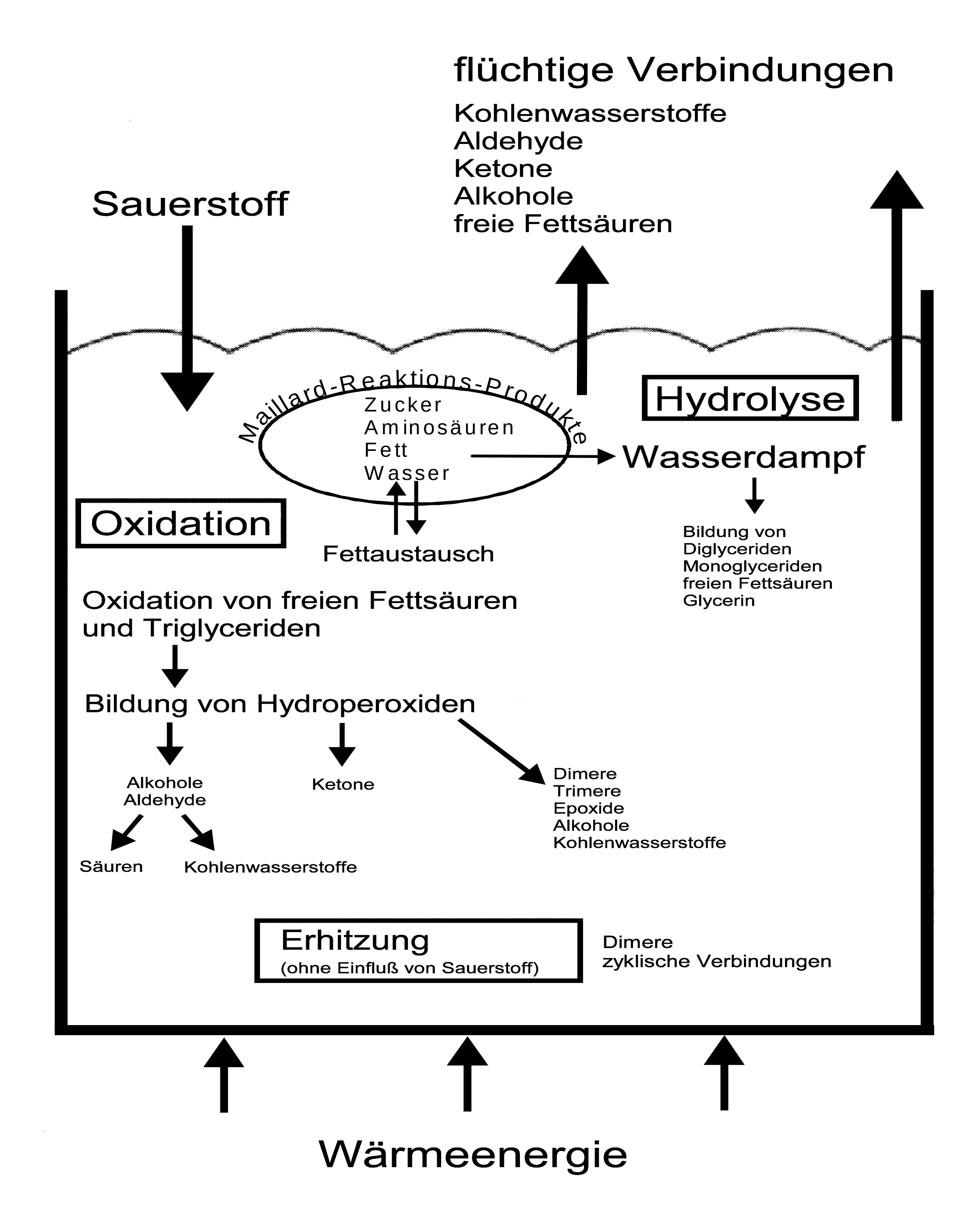


Abb. 1.10: Einfluß von Sauerstoff, Wasser und Temperatur auf Fritierfette (modifiziert und ergänzt nach Fritsch, 1981)

Das Öl wird dunkel, die Viskosität steigt an, der Rauchpunkt sinkt und es kommt zu einem stärkeren Schäumen des Fettes. Der Geruch und der Geschmack werden ranzig und kratzig (s.o).

Drei verschiedene Einflußgrößen sind für diese Veränderungen verantwortlich. Diese Einflußgrößen dürfen nicht getrennt voneinander gesehen werden, sondern beeinflussen sich gegenseitig.
Wasser:
Aufgrund der Feuchtigkeit, die über das Fritiergut in das Fett oder Öl eingebracht wird, kommt es zur Hydrolyse der Esterbindungen der Triglyceride, wobei freie Fettsäuren, Di-und Monoglyceride sowie Glycerin gebildet werden. Monoglyceride und freie Fettsäuren wirken als Emulgatoren (Tenside). Aus dem Fritiergut freiwerdendes Wasser wird dadurch in Mizellen eingeschlossen und kann somit länger im Fett verbleiben. Die Hydrolyse wird beschleunigt, wenn stark feuchtehaltiges Fritiergut eingebracht wird.
Sauerstoff:
Während des Fritiervorgangs ist die Oberfläche des Fritierfettes ständig dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Infolgedessen kommt es zur Oxidation an den Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren, in deren Verlauf die oxidierten Fettsäuren sehr schnell zu einer großen Zahl von polaren, flüchtigen und nichtflüchtigen Verbindungen zerfallen. Metallionen, die über das Fritiergut oder aber von der Oberfläche der Friteuse in das Öl gelangen, katalysieren die Oxidation der Triglyceride und Fettsäuren. Es kommt zu einer Beschleunigung der Oxidation. Ist die Konzentration an flüchtigen Abbauprodukten hoch genug angestiegen, so wird das Kondensat als Rauch über dem Fett sichtbar *(Seher und Brgulla 1980).* Die während der Hydrolyse gebildeten freien Fettsäuren sind gegenüber der Oxidation durch den Luftsauerstoff noch empfindlicher als die Triglyceride, so daß durch den vermehrten Eintrag von Wasser in das System die Oxidation beschleunigt wird.
Antioxidantien sind Stoffe, die dem Fett freie Sauerstoffradikale entziehen und somit den oxidativen Fettverderb verlangsamen.

Temperatur:
Eine weitere wichtige Einflußgröße ist die Temperatur. Jede Erhöhung der Temperatur um 10 °C bewirkt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit aller in dem Fritierfett ablaufenden Reaktionen (s.o.). Bei Temperaturen oberhalb von 60 °C nimmt die Selektivität der Autoxidation (s.o.) von Fetten und Ölen ab. Es kommt dann nicht mehr nur zur Oxidation der Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren, sondern die gebildeten Hydroperoxide zerfallen sehr schnell in reaktive Hydroxy- und Alkoxyradikale, die in der Lage sind, auch aus gesättigten Fettsäuren Wasserstoffatome zu abstrahieren. Bleiben im Inneren des Fritierfettes Folgereaktionen mit Sauerstoff aus, so können Fettsäure- und Triglyceridradikale auch dimerisieren und anschließend cyclisieren. In Gegenwart von Sauerstoff kommt es zur Polymerisation von Fettsäure- und Triglyceridmolekülen über Ether-und Peroxidbrücken. Die Viskosität des Fritierfettes nimmt mit fortschreitendem Abbau zu.
Eine Vielzahl der bei dem Abbau des Fritierfettes entstehenden Verbindungen sind erwünscht und tragen beträchtlich zu dem typischen und angenehmen Fritieraroma bei. Andererseits entstehen aber im Verlaufe des Abbaus auch Verbindungen, die dazu führen, daß das Fritierfett unbenutzbar wird und das Fritiergut nicht mehr genießbar ist.
So beschleunigt *Eiweiß* (Lecithin) die *Schaumbildung*. *Fremdfette* aus dem Fritiergut beschleunigen den Verderb. Stark riechende Fritierprodukte wie z.B. Fisch oder Zwiebeln verringern die Verwendungsdauer des Fettes. *Partikel* z.B. Stärke (Paniermehl) verkohlen im Laufe der Zeit, was zumindest schon mal eine unansehnliche Verfärbung des Fettes nach sich zieht. *Filter,* die schon in die Friteuse integriert sein können schaffen hier Abhilfe. Aktive Filter wie z.B. Aktivkohle oder Zeolithe können Fettsäuren und polares Material absorbieren und so das Fett „künstlich" verjüngen. Nachteil dabei ist jedoch, daß sich die in der Regel im Fett enthaltenen *Antioxidantien* innerhalb der ersten Stunden des Fritierens verflüchtigen, so daß aufgrund des beschleunigten Verderbs die Wirkung der Filter fraglich sind. Aufgrund dieses Verhaltens der Antioxidantien verhält sich Fritierfett hinsichtlich Fettwechsel bzw.

Nachfüllen von Fett prinzipiell anders als z.B. Motorenöl, denn beim Fett setzt durch das Nachfüllen tatsächlich eine „Verjüngung“ ein, während man Motorenöl besser wechselt anstatt nachzufüllen.
Im Vergleich zu einer kontinuierlichen Fritiertemperatur führt wiederholtes Erhitzen und Abkühlen eines Fritierfettes zu einem stärkeren Anstieg des Gehalts an polaren Verbindungen. Dies liegt offensichtlich an einer steigenden Bildung von Fettsäurehydroperoxiden während der Abkühlphase, bei Temperaturen unter 150 °C, und deren Abbau während der Erhitzung auf Temperaturen über 150 °C, was eine Schädigung des Fettes nach sich zieht. Ursache dafür ist die Tatsache, daß die Löslichkeit von O_2 beim Abkühlen steigt, so daß beim nächsten Hochheizen aufgrund der erhöhten O_2 - Konzentration ein stärkerer Abbau des Fettes stattfindet [Pau97]. Mit jedem Abkühl - Aufheiz - Zyklus wird dieses Phänomen wiederholt.
Die folgende Tabelle zeigt flüchtige Komponenten von Fritierfett, die mit Hilfe der fraktionerten Destillation unter Verwendung einer nichtpolaren Säule gefunden wurden. Die Zersetzung der Hydroperoxide ist verantwortlich für die Bildung der homologen Reihen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Carbonsäuren. Man beachte, daß die Oxidationsprodukte gesundheitsschädlich sein können. So gilt z.B. das flüchtige Zersetzungsprodukt von Glycerol, das Acrolein als krebserregend[Pau97].

Butanal
Hexan
1-Butanol
Pentanol
Heptane
Hexanal
2-Hexenal
2-Heptanon
Nonan
Heptanal
2-Heptanal
2-Pentylfuran
Oktanal
t2 t4-Heptadienal
2t 4-Heptadienal
2-Octenal
Nonanal
2-Nonenal
Decanal
1-Decen
3-Octanon
2-Decenal
2,c 4-decadienal
Undecanal
2,t4-Decadienal
2-Octen-1-ol
2-Undecanal
Dodecanal

Tabelle 1.6: Flüchtige Komponenten von Fritierfett [Per96]

Die folgende Tabelle gibt auszugsweise Auskunft über den quantitativen Anteil von flüchtigen Komponenten in gebrauchtem Fritierfett (hier Maisöl, welches bei 180 °C für eine Stunde an Luft erhitzt wurde). Man beachte, daß es insgesamt etwa 400 Zersetzungsprodukte gibt, von denen ca. 220 flüchtig sind [Pau97]:

Flüchtige Substanz (engl. Bezeichnung)	Konzentration (mg/kg)			
	Maiskeimöl (1 h, 180 °C an Luft)	**Maiskeimöl/Wasser (70 h, 180 °C an Luft)**	**Universitäts-Küche (nach 12 Wochen)[a]**	**Kommerzielles Fritie-ren (10 Tage)[b]**
Hexanal	13,0	11,0	1,7	2,2
Heptanal	10,0	14,2	2,1	2,2
Octenal	4,3	4,9	2,2	2,7
Decadienal (t, c)	6,5	7,4	5,0	5,8
Decadienal (t, t)	32,0	20,0	20,0	5,8
Octane	1,8	1,2		4,4
Undecane	0,24	0,12	0,48	4,4
Pentylfuran	1,9	3,6	0,4	0,9
Pentadecane	0,3	0,2	1,4	1,3

[a]Fritieren verschiedener Nahrungsmittel mit Unterbrechungen; Zusammensetzung des Fettes unbekannt.
[b]Fritieren von Hähnchen; Zusammensetzung des Fettes unbekannt.

Tabelle 1.7: Konzentration der Flüchtigen Komponenten in Maisöl [Per96]

Gesetzliche Regelungen

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es für die Beurteilung von Fritierfetten keine gesetzlichen Regelungen. Es gibt Empfehlungen, die im Rahmen von zwei Symposien der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften e. V. (DGF) *(Meeting Summary. DGF Symposium on Frying und Cooking Fats, 1973; DGF Symposium on Frying and Cooking Fats, 1979)* erarbeitet wurden. Diese sind in eine Stellungnahme des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger (ALS) übernommen worden *(Bundesgesundheitsblatt,. 1991)*. Danach ist die organoleptische Überprüfung das wichtigste Mittel zur Beurteilung der Verzehrsfähigkeit von Fritierfetten nach § 17 Abs. l Nr. Lebensmittel - und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG). Die bei dem fortlaufenden Abbau des Fritierfettes entstehenden flüchtigen Verbindungen ergeben einen charakteristischen ranzigen und kratzigen *Geruch* und *Geschmack*. Dabei bestimmen die Oxidationsprodukte (Tabelle 1.6) nicht nur den Geruch, sondern ebenfalls den Geschmack. So bildet die Linolsäure Dienal, Alkenal und Lacten, während die Linolensäure z.B. in Sojaöl das geschmacksbestimmende Trienal bildet. Desweiteren sind verschiedene andere chemische Kennzahlen für die Charakterisierung des Zustandes eines Fritierfettes heranzuziehen, wobei aber aufgrund der Komplexität der im Fritierfett ablaufenden Reaktionen und der Vielfalt der dadurch bedingten chemischen und physikalischen Veränderungen des Fettes die Ergebnisse mehrerer Methoden betrachtet werden müssen. Weitere Indikatoren zur Charakterisierung des Fettes oder Öls sind in Tabelle 1.8 zusammengestellt.
Schwierigkeiten für die Entwicklung von Beurteilungskriterien bestehen darin, daß sich das Ausmaß der Ranzigkeit bei erhitzten Fetten nicht derart eindeutig feststellen läßt wie bei Fetten, die sich bei Zimmertemperatur unter Luft- und Lichteinwirkung während der Lagerung verändert haben. Zwar sind die Geruchs- und Geschmacksabweichungen thermooxidierter Fette durchaus feststellbar, sie werden jedoch selten als ranzig bzw. signifikant verdorben empfunden (siehe eigene Ergebnisse), so daß chemisch – analytische Kriterien für die lebensmittelrechtliche Beurteilung unerläßlich sind. Allerdings reicht die chemisch – analytische Beurteilung, um Ranzigkeit bei unerhitzten Fetten nachzuweisen, für gebrauchte Fritierfette allein nicht aus, da viele Oxidationsprodukte, die für die Ranzigkeit verantwortlich sind, aufgrund ihrer Flüchtigkeit beim Fritierprozeß leicht entweichen.

Analytische Parameter	Veränderung während des Fritierens	Verbindung
Physikalische Tests		
Viskosität (Kapillarmethode, Kugelfallmethode nach Höppler) Dynamische Viskosität (Rotationsviskosimeter)	Nimmt zu	Polymere, also Zersetzungsprodukte mit einem Molekulargewicht > 1000 u
Farbe	Wird dunkler	α, β ungesättigte Carbonyle, gebildet durch oxidation und Polymerisation; wichtiges Kriterium im Alltag der Gemeinschaftsverpflegung [Bro98]
Schaum	Bildet sich, wenn Fett verdorben ist	Polymere
UV-Absorption	-	Verbindungen mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen
IR-Absorption	-	Hydroxyl, Carboxyl, Ester Gruppen
Dielektrische Konstante	Nimmt zu	Totaler polarer Anteil = totaler Gehalt an Polymeren + totaler Gehalt an Zersetzungsprodukten
Rauchpunkt	Nimmt ab	Flüchtige Verbindungen (totaler polarer Anteil)
Dichte (Aräometer, Hydrostatische Wägung, Pyknometer, Biegeschwinger)	Nimmt zu	alle Zersetzungsprodukte
Oberflächenspannung	Nimmt ab	Tenside
spezifische Wärme	Nimmt zu	Totaler polarer Anteil
Konduktometrische Messung (Leitfähigkeit)	Nimmt zu	Flüchtige Säuren, vornehmlich Ameisensäure
Brechzahl	Nimmt zu	Totaler polarer Anteil
Organoleptische Bewertung		Flüchtige Verbindungen
Geruch	Wird unangenehm	Hexanal, Oktanal, Alkohole, Säuren, Ketone, Aldehyde, größere Mengen von polyenoic acids
Geschmack	Wird unangenehm	dienals, alkenals, lactones, hydrocarbons, various cyclic compounds, methionine
Chemische Tests		
Säurezahl	Nimmt zu	freie Fettsäuren als Bestandteil der Zersetzungsprodukte
Iodzahl	Nimmt ab	Doppelbindungen; ungesättigte Fettsäuren; nimmt mit der Zersetzung ab; bei konjugierten Doppelbindungen nicht anwendbar
Peroxidzahl	Siehe Abb. 1.6	Peroxide; Oxidationsprodukte; labortechnisch aufwendig
Petroläther - unlösliche oxidierte Fettsäuren	Nimmt zu	Petroläther-unlösliche oxidierte Fettsäuren
Verseifungszahl	Nimmt zu	Tenside; repräsentieren nur geringen Teil der Zersetzungsprodukte
pH – Wert	Nimmt zu	freie Fettsäuren
Farbreaktionen	-	oxidierte Fettsäuren

Tabelle 1.8: Indikatoren zur Bewertung von Fritierfetten [Pau97, aid97, Zed74, Per92]

Die derzeit gültige Empfehlung der Arbeitsgemeinschaft lebensmittelchemischer Sachverständiger (1991) [ALS91] zur Beurteilung gebrauchter Fritierfette stellt die sensorische Beurteilung in den Vordergrund, die durch die Analysewerte, wie Rauchpunkt und den Gehalt an

polaren Anteilen bzw. den Gehalt an Petrolether-unlöslichen oxidierten Fettsäuren, gestützt werden soll. Als weiteres, begleitendes Merkmal wird die Bestimmung der Säurezahl angeführt (Tabelle 1.9) [Sch93].

Parameter	**Grenzwert**
Säurezahl (wird nur ergänzend herangezogen)	< 2
Rauchpunkt (RP) (DGF – Einheitsmethode C-IV 9)	< 170 °C
Rauchpunktdifferenz zum nicht erhitzten Fett (Differenz ist durch andere Merkmale zu ergänzen)	< 50 °C
Polare Anteile (DGF – Einheitsmethode C-III 3b)	< 24 %
Petrolether-unlösliche, oxidierte Fettsäuren; bei Überschreitung von 1 % ist das Fett unabhängig vom RP nicht zum Verzehr geeignet (DGF – Einheitsmethode C-III 3a)	< 0,7 %

Tabelle 1.9: Kriterien zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung von Fritierfett (ALS, 1991)

Der RP eines frischen Fettes sollte möglichst hoch sein, da er während des Fritierens kontinuierlich abfällt. Es kommt während des Fritierens zur Rauchbildung, wenn der RP bis auf die angewendete Fritiertemperatur absinkt. Als Mindesthöhe für den RP werden Werte zwischen 200 und 220 °C vorgeschlagen [Stev84, Zed88, Beg86].

Die Fettproben werden in der Regel von der amtlichen Lebensmitteüberwachung angefordert. Man unterscheidet zwischen A, B und C Proben:

A : Planproben: Das Lebensmittelamt weist Lebensmittelkontrolleure an, Proben zu nehmen.
B : Beschwerdeproben: Der Bürger kommt mit einer Probe, die er untersucht haben möchte, die Untersuchung ist kostenlos.
C : Verdachtsproben: Falls der Kontrolleur eine Auffälligkeit beobachtet (z.B. offenbar übel riechendes Fritierfett an einer Imbißbude) kann er eine Untersuchung veranlassen.

90 % aller Proben sind A-Proben. Das Lebensmittelamt ordert Lebensmittelkontrolleure, die nach ihrem Gutdünken vor Ort Proben entnehmen und an das Lebensmittelamt schicken. Dabei wird stets eine Probe des gebrauchten Fritierfetts und eine Vergleichsprobe des ungebrauchten, frischen Fettes derselben Sorte genommen. Die Proben bekommen im Lebensmittelamt eine Nummer und werden hinsichtlich Geruch, Geschmack, Säurezahl, Rauchpunkt und polaren Anteil untersucht. Falls im Streitfall erforderlich, weil sehr aufwendig, werden die Petrolether-unlöslichen oxidierten Fettsäuren bestimmt. Eine aufwendige olfaktorische Untersuchung wird nicht durchgeführt. Bei einer Beanstandung muß der Besitzer des Gastronomiebetriebes mit einer Verwarnung bis hin zu einer Geldstrafe von 500 DM bei wiederholter Beanstandung rechnen [Tas98].
Die Tendenz in der EU geht dahin, daß die Betriebe weitgehend selbst kontrollieren sollen, während z.B. die Lebensmittelkontrolleure nur noch die Kontrolle der Betriebe kontrollieren (siehe Kapitel „Das HACCP – Konzept“).

Nach [Per92] ist die Peroxidzahl zur Beurteilung der Qualität von Fritierfett ungeeignet, da sich die Peroxide gewöhnlich bei 150 °C zersetzen, so daß sich bei Fritiertemperatur keine Peroxide anhäufen können. Die Peroxidzahl ist somit geeignet, bei niedrigeren Temperaturen

die Fetthaltbarkeit zu ermitteln. Nach [Man70] ist die Peroxidzahl mit der Aldehydzahl korreliert, denn die Peroxide sind die Muttersubstanzen der Aldehyde. Da die Aldehyde bei Fritierbedingungen gemessen werden können, stellt die Aldehydzahl somit ein Maß für die Peroxidzahl da.

Die Bestimmung der in Tabelle 1.9 genannten Parameter sind nur mit einer entsprechenden Laborausrüstung durchzuführen.
Um eine Aussage über die Genußtauglichkeit von gebrauchtem Fritierfett vor Ort machen zu können, gibt es sogenannte Schnelltests, die mit geringem Aufwand nach kurzer Zeit eine Aussage über den Verdorbenheitsgrad des Fettes machen können (Tabelle 1.10). Anzumerken ist dabei, daß die Schnelltests immer nur einen Teilaspekt aus Tabelle 1.8 erfassen können. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über z. Zt. gebräuchliche Schnelltests:

Schnelltest	**Testart**	**Bemerkung**
RAU Test (Fritest, Oxifritest	Visueller Farbtest; oxidierte Substanzen	schlecht für thermische Zersetzungsprodukte; mit fl. Chemikalien → aufwendig
Veri-fry Black Box	Absorption bei 590 nm Wellenlänge; Gehalt an polaren Anteilen	Niedriger Korrelationskoeffizient zum polaren Anteil; Einfluß des Fritiergutes deutlich
Foodoil – Sensor	Bestimmung des totalen polaren Anteils über die Dielektrizitätskonstante (DK)	sehr genau; in der Handhabung eher ein Laborgerät; wird im Text ausführlich behandelt
Law-Range-Shortening-Monitor (LRSM)	Visueller Farbtest; freie Fettsäuren	Teststreifen mit 4 Feldern

Tabelle 1.10: Übersicht über die gebräuchlichsten Schnelltests zur Beurteilung gebrauchter Fritierfette

Die Einsatzgebiete von Schnelltests sind vor allen Dingen im Bereich der Gastronomie und Gemeinschaftsverpflegung sowie der Bäckerei zu sehen. Sie dienen hier der Orientierungshilfe bei der Beurteilung der Fettqualität. So haben alle Mc Donalds Filialen in der Schweiz den Foodoil - Sensor und 21 von 26 Kantone verwenden ihn als Norm. Der Vorteil für die Betriebe in der Anschaffung des immerhin 2.800 DM teuren Gerätes liegt darin, daß damit die Fettaustauschintervalle optimiert werden können, was zu einer Ersparnis von ca. 5000 Schweizer Franken im Jahr pro Mc Donalds Filiale führt [Sca98]. Ein weiteres Argument für den Erwerb eines Schnelltests zur Bestimmung der Fettqualität liegt in der Forderung des *HACCP – Konzeptes* nach einer stärkeren Selbstkontrolle der Betriebe. Im industriellen Bereich ist die Qualität des Fritiermediums zusätzlich unter dem Aspekt der Beeinflussung der Lagerfähigkeit des fritierten Produktes zu betrachten. Schnelltests können auch hier in Frage kommen, sofern dadurch eine Rationalisierung der Qualitätskontrolle erfolgen kann. Schnelltests können für die Lebensmittelkontrolle als Screeningtests von Interesse sein. Sie können ein zusätzliches Beurteilungskriterium für Lebensmittelkontrolleure bereits zur Prüfung im Betrieb darstellen [Sch93].

Das HACCP - Konzept

Am 08.08.1997 wurde die "Verordnung über Lebensmittelhygiene und zur Änderung der Lebensmitteltransportbehälter-Verordnung" im Bundesgesetzblatt veröffentlicht: BGBl. Jahrgang 1997, Teil I Nr. 56.
In Umsetzung einer europäischen Hygienerichtlinie beinhaltet die neue Verordnung Vorgaben für die in allen Lebensmittelunternehmen einzuhaltenden grundlegenden Hygienemaßnahmen.
Ergänzend dazu werden die Betriebe verpflichtet, durch ein besonderes Konzept - angelehnt an das international eingeführte „HACCP-Konzept" - die Lebensmittelsicherheit zu gewährleisten. Dies geschieht auf Basis betriebsbezogener Risikoanalysen und gezielter Vorkehrungen, die dazu dienen, kritische Punkte im Produktionsablauf zu beherrschen.
Die LMHV bedingt die vollständige Ablösung der detaillierten Länderhygiene-Vorschriften. Durch das Gebot zur Prävention wird der gesundheitliche Verbraucherschutz im Ergebnis gestärkt. Die Verordnung wird ergänzt werden durch eine Vielzahl von Empfehlungen und Standards, die der freiwilligen einzelbetrieblichen Orientierung dienen.
Die Lebensmittelhygiene-Verordnung gilt für alle Lebensmittel und Branchen, die gewerbsmäßig Lebensmittel herstellen, in Verkehr bringen und trifft alle Betriebe des Handwerks, der Industrie des Handels und der *Gastronomie* sowie *Gemeinschaftsverpflegung. Die Betriebe werden durch die Verordnung verpflichtet, ein Kontrollsystem zur Sicherung der Lebensmittelhygiene aufzubauen*. Das Konzept kann flexibel den jeweiligen Gegebenheiten des Betriebes angepaßt werden. Dieses Hygiene-Konzept - angelehnt an das international praktizierte HACCP-Konzept - soll die Lebensmittelsicherheit gewährleisten. Auf Basis betriebsbezogener Risikoanalysen und gezielter Maßnahmen zur Beherrschung der sogenannten kritischen Punkte im Produktionsablauf soll die LMHV umgesetzt werden.

Die Entwicklung des sogenannten „Hazard Analysis Critical Control Point"-Konzeptes (HACCP-Konzept) kommt aus den USA. Das Konzept wurde im Jahr 1959, als ein amerikanischer Lebensmittelhersteller von der Raumfahrtbehörde NASA beauftragt wurde, ein weltraumgeeignetes Lebensmittel herzustellen, welches hundertprozentige Sicherheit beinhaltete, entwickelt. Dieses präventive Konzept wurde dann mit der NASA weiter entwickelt und im Jahre 1971 in den USA als HACCP-Konzept veröffentlicht und dokumentiert. Erst im Jahre 1985 wurde die Anwendung durch die US National Academy of Science (NAS) empfohlen. Seitdem wurde das System weltweit erprobt und weiter entwickelt.
Seit Mitte der 70er Jahre arbeitet auch eine Kommission des FAO/WHO Codex Alimentarius auf dem Gebiet der Lebensmittelhygiene Empfehlungen aus und gibt spezifische Definitionen zum HACCP-Konzept. Das sogenannte HACCP-Konzept ist heute international als ein lebensmittelspezifisches System der Prävention anerkannt. Die lebensmittelrechtlichen Aspekte, die sich mit HACCP beschäftigen, sind schon in einigen EG-Richtlinien niedergelegt. So wurde in der Richtlinie 93/43 des Rates vom 14. Juli 1993 über Lebensmittelhygiene dieses System verbindlich für alle Lebensmittel vorgeschrieben.
Andere EG-Richtlinien wie die inzwischen umgesetzte Milchhygiene- oder die Fleischhygiene-Richtlinien aber auch insbesondere die Fischhygiene-Richtlinie weisen auf die Einführung des HACCP-Systems als präventives, qualitätssicherndes System hin.
Folgende Begriffe sollten in ihrer Definition sehr genau beachtet werden:

Hazzard bedeutet Risiko oder auch Gefahr. Im Sinne eines HACCP-Konzeptes, welches die Lebensmittelsicherheit als Ziel verfolgt, ist ein Risiko bzw. Gefahr jeder biologisch, chemisch oder physikalisch bedingte negative Einfluß auf Rohstoffe, Zwischenprodukte oder Endprodukte, der einen unannehmbaren gesundheitsgefährdenden Umstand zur Folge hat.

Control point (CP) bedeutet Lenkungspunkt, Beherrschungspunkt oder auch Kontrollpunkt. Ein Punkt, Schritt oder Verfahren, an dem biologische, physikalische oder chemische Faktoren gelenkt werden können, die keine Gesundheitsgefährdung, jedoch qualitätsbedingte oder wirtschaftliche Schäden verursachen können.

Critical Control Point (CCP): Ein Punkt, Schritt oder Verfahren, an dem durch Überwachung ein Sicherheitsrisiko verhindert, ausgeschaltet oder auf ein akzeptables Maß reduziert werden kann. Ein Herstellprozeß wird an mehreren hundert Punkten gesteuert. Zum Ausschluß eines gesundheitlichen Risikos sind jedoch nur wenige Punkte entscheidend. Nur diese kritischen Lenkungspunkte, die ein mögliches Gesundheitsrisiko vermindern oder ausschließen, sind Gegenstand des HACCP-Konzeptes (Nöhle, 1994, S. 350-354, u. Pierson u. Corlett, 1993, S. 203-204)

Durchführung des HACCP-Konzeptes: Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Einführung ist in der EG-Richtlinie in 5 Punkten bzw. nach dem Codex Alimentarius in 7 Punkten festgeschrieben. Diese sind im einzelnen:

1. Festlegung des Umfanges und der Zielsetzung, Identifizierung der Gefährdungen, Analyse der Risiken und Möglichkeiten ihrer Beherrschung,
2. Identifizierung der Kritischen Punkte,
3. Festlegung der Lenkungsbedingungen,
4. Festlegung des Verfahrens zur Überwachung,
5. Festlegung der Maßnahmen des Eingriffs bei Nichteinhaltung der geforderten Lenkungsbedingungen,
6. Festlegung für Verfahren zur Überprüfung der Effizienz und zur Revision,
7. Lenkungen der festgelegten Anweisungen und Aufzeichnungen.

Überall dort, wo bereits Lebensmittel hergestellt, behandelt oder bearbeitet werden, sind die HACCP-Studien auf Basis der tatsächlichen Gegebenheiten in Teamarbeit zu erstellen.

In der ersten Stufe wird der Umfang der Studie, die Art des Produktes, z.B. bei Küchen die Herstellung von Desserts, Eintöpfen, Teigwaren oder Braten etc., die dazu eingesetzten Rohstoffe (z.B. Fritierfett) und das Produktionsverfahren (z.B. das Fritieren) festgelegt.

In systematischer Vorgehensweise wird die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Situation mit gesundheitsgefährdenden Folgen (z.B. die Verwendung von verdorbenem Fritierfett, bei dem der krebserregende Stoff Acrolein entsteht) ermittelt, wobei sich diese Ermittlung prinzipiell auf alle Stadien der Lebensmittelherstellung von den Rohstoffen über die Verarbeitungsstufen bis zur Zubereitung (z.B. dem Fritieren von Pommes frites mit verdorbenem Fritierfett) und dem Verzehr beim Essensteilnehmer erstreckt. Es sollte hierbei beachtet werden: die Produktzusammensetzung, die technischen Prozesse und Verfahren, Verpackung, Lagerung mit Handhabung, Zubereitung und Verzehrsempfehlung für den Verbraucher, wenn es sich z.B. um Produkte handelt, die noch einmal aufgewärmt werden müssen etc. und ganz besonders wichtig - die Zielgruppe für das Produkt, das heißt der Endverbraucher. Handelt es sich um Altenheime oder Säuglingsstationen, so hat man es mit besonders empfindlichen Verbrauchern zu tun, anders wie z.B. bei einer Betriebsgastronomie.

Dann erfolgt die Auflistung der potentiellen Gefährdungen, wobei man bei den physikalischen über Fremdkörper wie Glas, Holz, Metall, Steine, bei den chemischen über Kontaminanten (z.B. Acrolein) oder Rückstände, bei den biologischen über pathogene Mikroorganismen, Toxine, Mycotoxine oder Parasiten sprechen muß.

Die erste Phase endet mit der Darstellung des Herstellungsprozesses, den man am besten in Form eines Fließblockdiagrammes darstellt.

Die zweite Phase beginnt mit der Festlegung der im Prozeß erkannten Kritischen Punkte immer unter Berücksichtigung der vorgenannten Definition, wobei zu beachten ist, daß im Bereich der Küche, wenn über mikrobiologische Probleme gesprochen wird, das Kochen und Kühlen die wichtigsten Kritischen Punkte darstellen (denn diese kann man lenken, d.h. beeinflussen). Als Hilfestellung kann zur Entscheidungsfindung der sogenannte Entscheidungsbaum herangenommen werden. Hier sind an jeder Stufe des Prozesses folgende Fragen zu stellen:

- Sind an dieser Stelle Maßnahmen zur Beherrschung des Risikos vorgesehen?
- Wird das Risiko dadurch beseitigt oder auf ein annehmbares Niveau reduziert?
- Kann sich an dieser Stelle das Risiko in nicht annehmbarer Weise erhöhen?
- Wird das Risiko auf einer späteren Prozeßstufe beseitigt oder auf annehmbares Niveau reduziert?

Mit Hilfe dieser Fragestellungen kann eindeutig die Festlegung getroffen werden, ob es im jeweiligen Prozeß einen kritischen Punkt gibt.

Die dritte Phase wird durch die Festlegung der Lenkungsbedingungen eingeleitet. Beispiele für Lenkungsbedingungen, auch im Bereich der Küche, sind die Berücksichtigung der Zeit-/Temperaturbedingungen bei Erhitzungsprozessen (z.B. das Einhalten der maximal zulässigen Fritiertemperatur), von Verweilzeiten/Standzeiten von empfindlichen Zwischenprodukten, Gefrier- und Kühlgeschwindigkeit nach Erhitzungsprozessen, die Anschaffung von Sieben für das Herausholen von Fremdkörpern (z.B. Abfiltern von Fritierfett) etc.

Die vierte Phase enthält die Schritte zur Überwachung jedes einzelnen kritischen Punktes. Für jeden dieser Punkte muß ein Prüfplan entwickelt werden, der Angaben enthält über die Art der Prüfung (z.B. die Beurteilung von gebrauchtem Fritierfett mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Insitu – Sensors), den Ort und die Häufigkeit, die Zuständigkeit und ein Dokument, welches den Nachweis belegt. Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, die Prozeßlenkung zu nutzen mit oder ohne EDV-Unterstützung, z.B. durch Qualitätsregelkarten oder durch Prozesse, deren Erhitzungswerte automatisch geschrieben werden.

Die fünfte Phase ist die Festlegung der Maßnahmen bei Nichteinhaltung der Lenkungsbedingungen. Es muß auf dem Vorwege überlegt werden, wie im Falle einer Entgleisung verfahren werden soll. Weiter muß festgelegt werden: die Zuständigkeiten, die Anweisungen über Mittel und Art des Eingriffes zur Lenkung und die Anweisungen über den Umgang mit abweichenden, fehlerhaften Produkten nach festgestelltem Kontrollverlust. Hierfür ein gutes Beispiel ist der Ausfall eines Kühlraumes oder Tiefkühlraumes. Es müssen auf dem Vorwege Festlegungen getroffen werden, was mit Produkten, die im Auftauprozeß befindlich sind nach Ausfall eines Tiefkühlraumes, oder bei Temperaturanstieg in einem Kühlraum zu geschehen hat. Die Nachweisführung, was man mit diesen Produkten gemacht hat, welche Möglichkeiten des Wiedereinfrierens oder Abkochens etc. man getroffen hat, muß vorliegen.

Die sechste Phase ist die Festlegung eines Verfahrens zur Überprüfung, ob die Überwachung effizient erfolgt. Um sicherzustellen, daß die Prüf- und Lenkungsmaßnahmen an den Kritischen Punkten wirklich effizient und geeignet sind, soll ein Verfahren zur Bestätigung eingeführt werden. Dieses Verfahren soll zusätzliche Prüfungen umfassen und auch einer gewissen Regelmäßigkeit unterzogen werden. Man benennt diesen Schritt auch als „HACCP-Audit".

Die siebte Phase ist die Lenkung der Dokumente, das heißt der Prüfpläne, der Prüfanweisungen, der Arbeitsanweisungen. Sie müssen ständig in einer gültigen Form bei dem jeweils Verantwortlichen (Küchenchef) vorliegen. Es ist festzustellen, in welcher Weise die zu führenden Aufzeichnungen, Prüfprotokolle, Analysenberichte, Abweichungsberichte dokumentiert, verdichtet, ausgewertet und eventuell auch der Überwachung zur Verfügung gestellt werden.

Nach Abschluß der Realisierung einer HACCP-Studie sollte man einen Terminplan vorlegen, wann eine Revision des Systems durchzuführen ist.

Halbleiter Gassensoren

Das Prinzip von halbleitenden Gassensoren (Abb. 1.11) beruht auf reversiblen, elektrischen Leitfähigkeitsänderungen, die durch Adsorption von oxidierenden und/oder reduzierenden Gasen auf der Sensoroberfläche bewirkt werden. Die Betriebstemperaturen betragen dabei typischerweise 200 °C und mehr [Göp 95]. Auf der Oberfläche laufen Reaktionen ab, die der sensitiven Schicht Elektronen entziehen oder zusätzliche Elektronen liefern. Die damit verbundene Änderung der Leitfähigkeit wird in dem Maße rückgängig gemacht, wie die betreffenden Gase wieder desorbieren. [Bel 96]

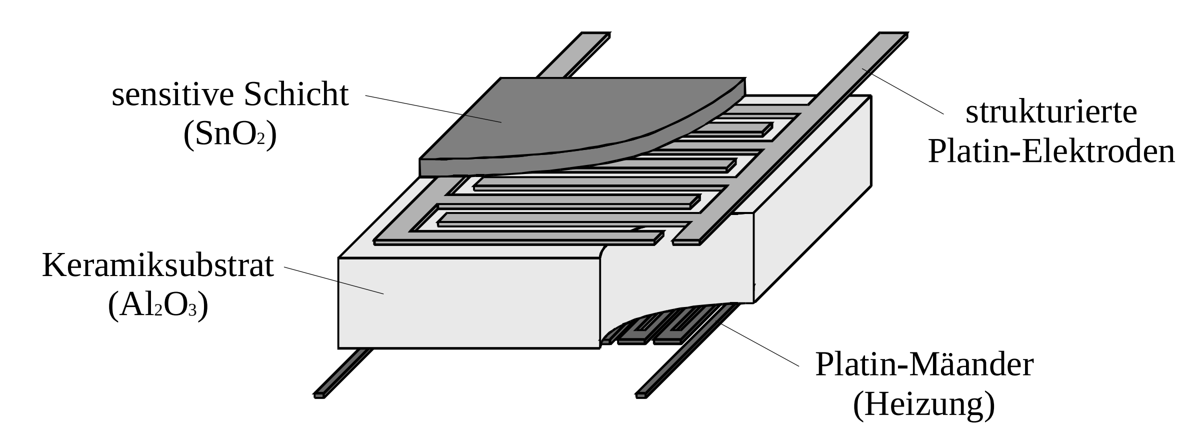


Abb. 1.11: Schematischer Aufbau eines Halbleitersensors mit Interdigitalstruktur (strukturierte Pt-Elektroden) [Lin 96]

Ein einzelner Halbleiter-Gassensor ist nur bedingt zum selektiven Nachweis bestimmter Gase geeignet, da er gegenüber praktisch allen oxidierenden und reduzierenden Gasen Querempfindlichkeiten aufweist. Ferner reagieren sie sehr empfindlich auf nicht beeinflußbare Betriebsparameter wie zum Beispiel die Luftfeuchte.
Halbleiter-Gassensoren wurden bereits umfangreich in vielen Veröffentlichungen und Arbeiten beschrieben. Daher möchte ich auf die Autoren [Fle 91], [Koh 89], [Mad 89], [Sch 87], [Zem 88] hinweisen.

Elektronische Eigenschaften oxidischer Halbleiter-Gassensoren

Das Kristallvolumen

Als Sensormaterialien eignen sich oxidische Halbleiter wie z. B. SnO_2, ZnO, In_2O_3, WO_3, Fe_2O_3 und Ga_2O_3 [Koh 97]. Exakt stöchiometrische oxidische Halbleiter wären intrinsische Halbleiter, deren Leitfähigkeit allein durch thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband bestimmt würden.

Die Eigenschaften der oben aufgeführten nichtstöchiometrischen oxidischen Halbleiter resultieren aus einem Sauerstoffdefizit im Kristallgitter (Bulk). Diese Fehlstellen wirken als Elektronendonatoren. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebungsatmosphäre und dem Defizit im Gitter ein. Bei niedrigen Temperaturen kann die Einstellung des Gleichgewichtszustands jedoch so langsam sein, daß die Sauerstoffehlstellen im Bulk quasi „eingefroren" sind. Bei SnO_2 ist dies bis etwa 280°C, bei Ga_2O_3 bis 700°C der Fall [Fle 91].

Die elektrische Leitfähigkeit im Volumen (Bulk) oxidischer Halbleiter berechnet sich nach

$$\sigma_b = n_d \cdot e \cdot \mu_n ,$$

mit der Ladungsträgerdichte n_d, der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_n und der Elementarladung e.

Die Ladungsträgerdichte beträgt z. B. für SnO_2 nach [Zem 88] etwa $1.6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}.

Die Kristalloberfläche

Die Oberfläche eines Halbleiters stellt eine abrupte Störung der periodischen Gitterstruktur des Kristallvolumens dar. Wegen fehlender Bindungspartner gibt es in der obersten Lage kovalenter Halbleiter Atome mit teilweise unbesetzten Orbitalen, sogenannte „dangling bonds“. Sie können als Akzeptoren für andere Elektronen wirken, oder aber auch als Donatoren ihr Elektron in das Kristallinnere injizieren (Abb. 1.12).

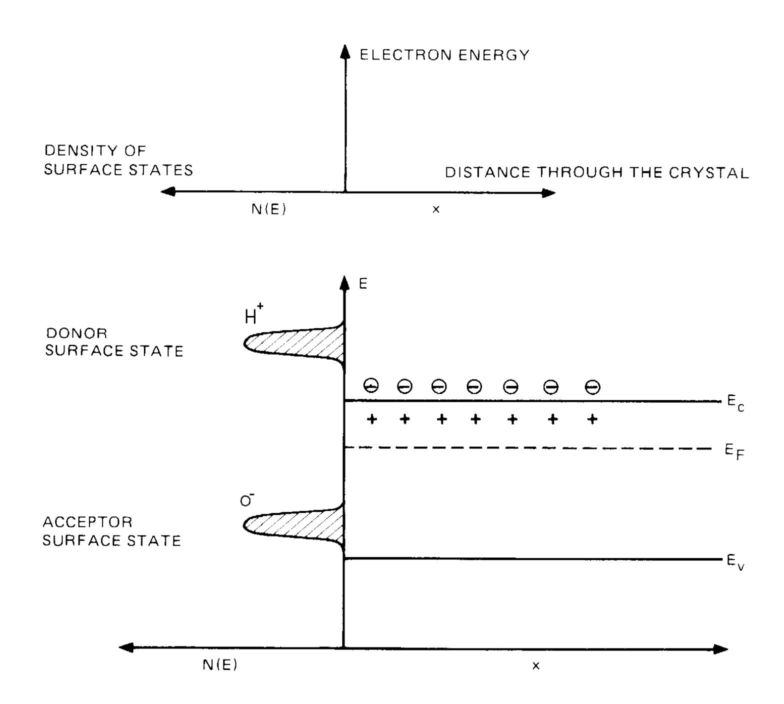


Abb. 1.12: Ausbildung von Bändern mit Oberflächenzuständen bei einem n-leitenden Halbleiter. Zur Vereinfachung sind die Bänder der Oberfächenzustände durch ein einzelnes Energieniveau dargestellt. [Boc 97]

Elektronische Konsequenzen sind lokale Energiezustände an der Oberfläche (Oberflächenzustände), welche auch in der verbotenen Zone des Halbleiters liegen können. Ihre Fermi-Energie ist im thermodynamischen Zustand des Nichtgleichgewichtes verschieden von dem Fermi-Niveau des Kristallinneren (Abb. 1.13). Es findet daher ein Ladungsaustausch zwischen Oberflächenzuständen und dem Bulk statt. Dabei bilden sich lokalisierte Oberflächenladungen. Diese Oberflächenladungen erzeugen elektrische Felder, welche eine Verschiebung der freien Ladungsträger im Kristall bewirken.

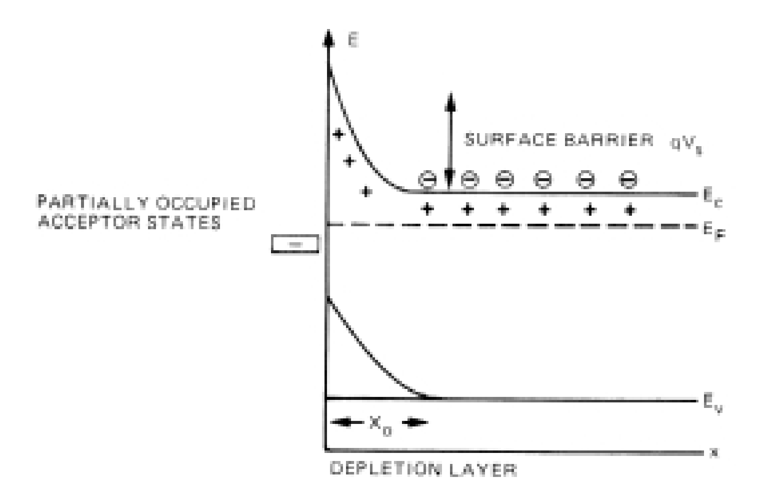


Abb. 1.13: Verarmungsrandschicht freier Ladungsträger an der Oberfläche eines n-leitenden Halbleiters. Elektronen aus dem Leitungsband werden von Oberflächenzuständen eingefangen und führen zu einer negativ geladenen Oberfläche. Dadurch entsteht eine Doppelladungsschicht, die sich in einer Bandverbiegung äußert. [Boc 97]

Durch diesen Elektronentransfer zwischen Volumen und Oberfläche entsteht eine Raumladungszone, die eine Bandverbiegung ausbildet (Abb. 1.13), deren Verlauf sich durch Lösen der Poisson-Gleichung (hier in eindimensionaler Form dargestellt)

$$\frac{\delta^2\Phi(x)}{\delta x^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}$$

mit

- $\phi(x)$ elektrisches Potential
- $\rho(x)$ Ladungsdichte im Bulk
- ε_r Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
- ε_0 Permittivität = $8{,}854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm

und der Randbedingung des Potentials für x = 0 bestimmen läßt (Schottky-Modell) [Mad 89], [Wei 80].
Sie lieferte die Höhe der Schottky-Barriere:

$$V_s = \frac{e \cdot N_i \cdot L_D{}^2}{2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}$$

mit der Dichte der Ionen in der Raumladungszone N_i und der Tiefe der Verarmungsschicht in das Volumen des Halbleiters hinein (Debye-Länge L_D) [Mar 95]:

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{e^2 n_d}\right)^{\frac{1}{2}}$$

mit

- k Boltzmann-Konstante = $1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}

T absolute Temperatur

[Mad 89] gibt für die Dicke der Verarmungsschicht L_D einen Wert von 100 nm an.
Dieser Effekt der Bandverbiegung wird zusätzlich durch die Adsorption von Umgebungssauerstoff auf der Oberfläche verstärkt, da sie zu einem weiteren Einfang von Elektronen aus dem Bulk führt. Die Adsorption von Sauerstoff wird aber letztendlich durch diese Bandverbiegung begrenzt, denn wenn das Niveau der Oberflächenakzeptoren auf dem chemischen Potential des Bulks liegt („Pinning des Fermi-Niveaus“), ist keine Chemisorption mehr möglich. Sauerstoff erzeugt ein maximales Oberflächenpotential von etwa 1 eV, seine maximale Bedeckung liegt bei 10^{12} bis 10^{13} cm^{-2} (Weisz-Limit) [Hei 88], [Mad 89].
Die elektrische Leitfähigkeit eines oxidischen Halbleitersensors kann ebenfalls durch die Anwesenheit reduzierender Gase erhöht werden, da sie zu einem Verbrauch von adsorbiertem Sauerstoff oder von Gittersauerstoff führen können. Im Falle von SnO_2 müssen diese Fehlstellen jedoch erst in den Bulk diffundieren, um als Donatoren zu wirken. Eine weiterführende Einführung hierzu wird in [Koh 89] gegeben.
Auch die Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch Änderungen des Oberflächenpotentials beeinflußt werden. Eine Modellierung für den Fall von SnO_2-Dünnschichtsensoren findet sich in [Zem 88].

Polykristalline Schichten

Die Einbuße an Leitfähigkeit durch die Unterbrechung der Gitterperiodizität an der Oberfläche beträgt meist nur einen geringen Teil der Volumenleitfähigkeit. Aus diesem Grund besteht die sensitive Schicht von Gassensoren auf der Basis oxidischer Halbleiter in der Regel nicht aus einem Einkristall, sondern aus einer polykristallinen Sinterschichtstruktur, deren Widerstand sehr viel stärker von adsorbierten Molekülen beeinflußt wird.
Je nach Grad des Zusammensinterns der Einzelkristallite durch Temperprozesse wird die Leitfähigkeit des Gesamtsystems durch das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenleitfähigkeit (Randschichtmodell der Chemisorption) oder Korngrenzeneffekte bestimmt. Mit dem Grad des Zusammensinterns ändert sich auch das Übergangsverhalten an den Korngrenzen von einem Schottky-Dioden-Verhalten hin zu einem fast ohmschen Verhalten. Abb. 1.14 zeigt dies schematisch.

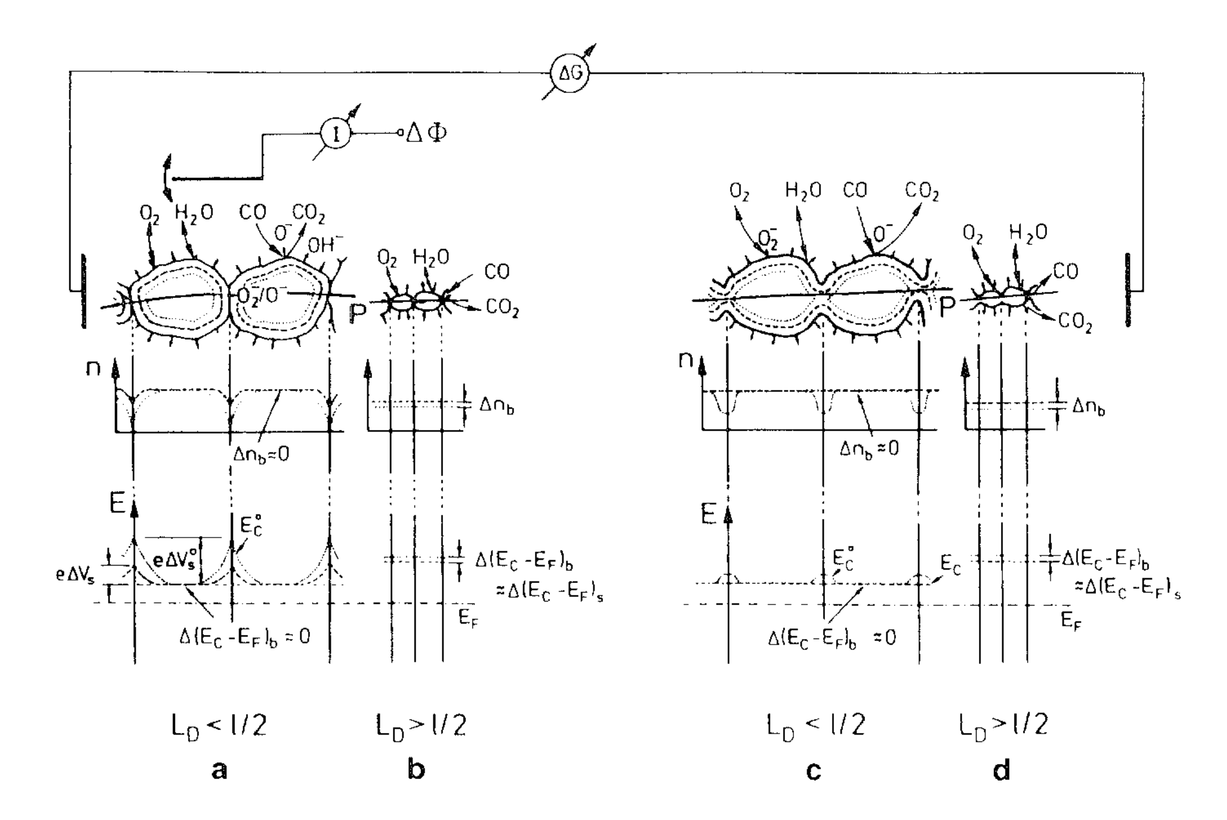


Abb. 1.14: Schematische Darstellung polykristalliner Schichten mit unterschiedlich versinterten Körnern. Eingezeichnet sind die beiden Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten (links) und gesinterten Schichten (rechts), wobei jeweils die Ladungsträgerkonzentration n und die Energie E der Elektronen aufgetragen ist. Für die nicht-gesinterten Kristallite wird die Leitfähigkeit hauptsächlich durch Schottky-Barrieren bestimmt. Bei gesinterten Schichten kann die Korngrenzenleitfähigkeit durch ein ohmsches Verhalten beschrieben werden. Dieser Leitungsmechanismus ist durch Körner charakterisiert, deren Durchmesser l groß ist verglichen mit der Debye-Länge L_D der Elektronen. [Boc 97]

Dabei beeinflußt das Verhältnis zwischen Kristallitgröße und Debye-Länge der Elektronen wesentlich die Leitfähigkeit des Sensors [Schi 96].
Die Ladungsträger müssen eine Potentialbarriere von $q{\cdot}V_s$ überqueren, die von den Verarmungsrandschichten an der Oberfäche eines jeden Kristalliten gebildet wird, um von einem Korn in das nächste Korn zu gelangen. In einer halbquantenmechanischen Betrachtung ergibt sich für die Leitfähigkeit [Mad 89]

$$G = G_0 \cdot \exp(-\frac{qV_s}{kT}),$$

wobei G_0 alle anderen zur Leitfähigkeit beitragenden Anteile enthält.
Eine genauere Beschreibung der Einflüsse der Polykristallinität auf die Leitfähigkeit findet sich mit Schwerpunkt auf SnO_2-Sensoren in [Sch 87].

Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche

Physisorption und Chemisorption

Bei der Adsorption von Gasen auf einer Sensoroberfläche unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption.

Die Physisorption von Molekülen stellt eine Adsorption mit einer schwachen Bindung auf der Oberfläche dar. Dabei tritt ein absorbiertes Molekül mit mehreren Teilchen der Festkörperoberfläche in Wechselwirkung. Die Bindung wird hauptsächlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vermittelt, die zu einer Bindungsenergie von ca. 20 kJ/mol [Mad 89] führen. Die Physisorption äußert sich in einem hohen Bedeckungsgrad der Oberfläche bei geringen Temperaturen und niedrigem Grad bei hohen Temperaturen.

Zu einer wesentlich festeren Bindung der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche führt die Chemisorption. Sie geht meist mit einer Dissoziation des zuvor physisorbierten (precursor) Moleküls einher und führt zu Bindungsenergien von mehr als 50 kJ/mol [Mad 89]. Im Gegensatz zur Physisorption werden hier oftmals Bindungen auf der Sensoroberfläche aufgebrochen, so daß sich Valenzbindungen ausbilden können. [Boc 97]

Reaktion mit reduzierenden Gasen

An der Oberfläche kommt es zu einer Reaktion zwischen den chemisorbierten Sauerstoffatomen und dem reduzierenden Gas (R), welches man nachweisen will:

$$R + O^- \rightarrow RO + e^-$$

Das Elektron wird an das Leitungsband des Halbleiters abgegeben, während das Reaktionsprodukt thermisch von der Sensoroberfläche desorbiert wird. Der Leitwert an der Oberfläche des Halbleiters steigt an.

Solange Sauerstoff sowie reduzierende Gase in der Umgebung vorhanden sind, handelt es sich bei der Chemisorption von Sauerstoff, sowie der anschließenden Reduktion, um kontinuierlich ablaufende Prozesse.

Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung des Sensors ist der Leitwert also proportional zur Konzentration reduzierender Gase in der Atmosphäre und kann zu deren Nachweis verwendet werden. [Rap 98]

Selektivitätsbeeinflussung

Zur Steigerung von Selektivitäten zu bestimmten Gasen und zur Erhöhung von Ansprechgeschwindigkeiten werden Edelmetallkatalysatoren auf die Oberflächen von oxidischen Halbleitergassensoren aufgebracht. Dabei finden neben den Metallkatalysatoren Pd, Pt, Au, und Ag auch Metalloxide wie Cu_2O, NiO und V_2O_5 Verwendung [Mad 89].

Die Aktivität des Katalysators hängt hauptsächlich von seiner Oxidationsstufe ab. Bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf metallischem Pd findet ein Ladungstransfer von den d-Orbitalen des Pd zum Adsorbat statt. Die adsorbierten Moleküle dissoziieren und H-Atome spalten sich ab. Diese gleiten hinab auf das Halbleiter-Sensormaterial (Spillover-Effekt) und bewirken dort eine Leitwertänderung. Der gleiche Mechanismus wird auch bei der Erkennung von H_2 mit Pt-dotiertem SnO_2 angenommen.

Bei der Adsorption auf PdO kommt es zur Oxidation der adsorbierten Spezies. Dabei liefert das PdO den zur Oxidation benötigten Sauerstoff und verhindert somit einen Spillover-Effekt.

Im Fall von Au auf SnO_2 beobachtet man ebenfalls eine katalytische Wirkung bei dem Nachweis von CO. In diesem Fall wird allerdings eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Edelmetall und dem Halbleiteroxid angenommen. Die feinverteilten Gold-Cluster weisen durch den stattfindenden Ladungstransfer ein Elektronendefizit auf. Dadurch ändern sich die katalytischen Eigenschaften und werden dem Nachbarelement Pt ähnlich. [Rap 98]

Eine weitere wichtige Möglichkeit die Selektivität zu beeinflussen, ist die Variation der Betriebstemperatur des Sensors [Rap 98].

Multisensorsysteme

Um einzelne Gase mit Sensoren zu messen (hier z. B. leicht- und schwerflüchtige Substanzen), welche Querempfindlichkeiten zu anderen, ebenfalls vorhandenen Gasen oder Gasparametern aufweisen (z. B. Feuchte), werden mehrere Sensoren zu einem Array zusammengestellt. Durch eine nachfolgende Signalverarbeitung bestimmt man die Einzelgaskonzentrationen. [Rap 98]

Erzeugung analytischer Redundanz

Im Idealfall würde ein bestimmter Gassensor nur auf genau einen Typ von Gasmolekül reagieren. Einige Biosensoren mit komplexen Rezeptormolekülen kommen diesem Ideal recht nahe [Koh93]. Allerdings ist deren Lebensdauer im Vergleich zu der konventioneller Sensoren sehr gering und letztere weisen alle mehr oder weniger stark ausgeprägte Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen auf.
Den einfachsten Fall eines Multisensorsystems stellt ein Zweisensorsystem dar, das in einem Gemisch aus zwei verschiedenen Gasen operiert und bei dem eine lineare Abhängigkeit der Sensorsignale (S_1, S_2) bezüglich der Konzentration der beiden Gase (C_1, C_2) vorliegt:

$$S_1 = a_{11} \cdot C_1 + a_{12} \cdot C_2$$
$$S_2 = a_{21} \cdot C_1 + a_{22} \cdot C_2$$

Sind die Querempfindlichkeitsvektoren (a_{i1}, a_{i2}) der beiden Gassensoren linear unabhängig, so könnte man mit Hilfe dieses Systems beide Gase in exakter Konzentration nachweisen. Ein solches System kann z. B. näherungsweise mit H_2 und CO als nachzuweisenden Gasen und zwei elektrochemischen CO-Sensoren unterschiedlicher H_2-Querempfindlichkeit realisiert werden (wobei in der Praxis allerdings noch eine Temperaturabhängigkeit der a_{ij} zu berücksichtigen ist). Halbleitergassensoren besitzen nichtlineare Kennlinien, so daß sich die Konzentrationbestimmung für einzelne Gase nicht mehr durch das Lösen eines linearen Gleichungssystems bewerkstelligen läßt. Der obigem Beispiel zugrundeliegende Gedanke kann allerdings auf diesen Fall übertragen werden. Anstelle der linear unabhängigen Querempfindlichkeitsvektoren (a_{i1}, ..., a_{in}), die mit einem Konzentrationsvektor (C_1, ..., C_n) multipliziert werden, treten nun linear unabhängige Antwortfunktionen $f_i(a_{i1}(C_1, ..., C_n), ..., a_{in}(C_1, ..., C_n), C_1, ..., C_n)$, deren analytische Beschreibung allerdings nur für sehr einfache Systeme (geringe Anzahl anwesender Gase) möglich sein wird. Dennoch können durch den Einsatz modellfreier Funktionsapproximatoren (Polynom- oder Neuronale Netzwerke) brauchbare Ergebnisse erzielt werden. [Rüh 96]
Für die meisten Aufgabenstellungen reicht es aus, von der Umkehrung des obigen Modells auszugehen. Man versucht also nicht, eine funktionale Abbildung des Sensors zu erstellen, sondern geht direkt von einem Modell aus, in dem die Konzentrationen von den Sensorsignalen abhängen:

$$C_1 = f_1(b_{11}(S_1, ..., S_n), ..., b_{1n}(S_1, ..., S_n), S_1, ..., S_n)$$
$$...$$
$$C_n = f_n(b_{n1}(S_1, ..., S_n), ..., b_{nn}(S_1, ..., S_n), S_1, ..., S_n)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten b_{ij} geschieht hierbei ebenfalls durch oben erwähnte Methoden. [Rap98]

Signalauswertung mit Hilfe von Neuronalen- und Polynomnetzen

Ein wichtiger Punkt bei der Altersbestimmung von Fritierfett ist die Suche nach geeigneten Sensoren. Dazu wurde mit Hilfe des HR/GC – SOMSA Verfahrens (siehe Experimentelles) eine Vorauswahl von Sensoren getroffen. Die vorausgewählten Sensoren wurden anschließend unter Fritierbedingungen getestet (siehe Kapitel „Messungen über realem Fett unter Fritierbedingungen“). Die Signalauswertung mit Hilfe von Neuronalen- und Polynomnetzen erleichtert einerseits die Auswahl einer geeigneten Sensorkombination, andererseits ermöglichen sie ebenfalls die Auffindung eines geeigneten Auswertealgorithmus.

Es werden Netze vom Typ Feedforward (hier SNNS und AIM) betrachtet.

Kurze Einführung in künstliche neuronale Netze

Strukturell biologischen Nervensystemen nachgebildet, ist ein künstliches neuronales Netz (ANN: artificial neural network) ein System zur Signalverarbeitung, das aus mehreren gleichartigen Zellen besteht.

Feedforward-Backpropagation-Netze (z.B. SNNS)

In der Natur besteht eine Nervenzelle (Neuron) aus drei Teilen: dem Zellkörper, den Dendriten (verantwortlich für die Aufsummierung der Eingabe des Netzes in die Zelle) und dem Axon, welches die Ausgabe der Zelle nach außen leitet, sich verzweigt und diese über Synapsen an die Dendriten anderer Neuronen weitergibt. Prinzipiell arbeiten diese Zellen parallel, sie sind nicht von einer zentralen Steuereinheit abhängig.

Im künstlichen neuronalen Netz wird dies dadurch realisiert, daß entweder jede Nervenzelle durch einen eigenen Prozessor repräsentiert wird, oder das Netz wird durch Software auf einem einzelnen Rechner simuliert (wie bei uns).

Eine Zelle besitzt mehrere Eingänge und einen Ausgang. Der Eingang der Zelle berechnet sich aus einer Summe der Signale an den Eingängen e_i mit den Gewichten w_i:

$$E = w_1 \cdot e_1 + w_2 \cdot e_2 + \ldots$$

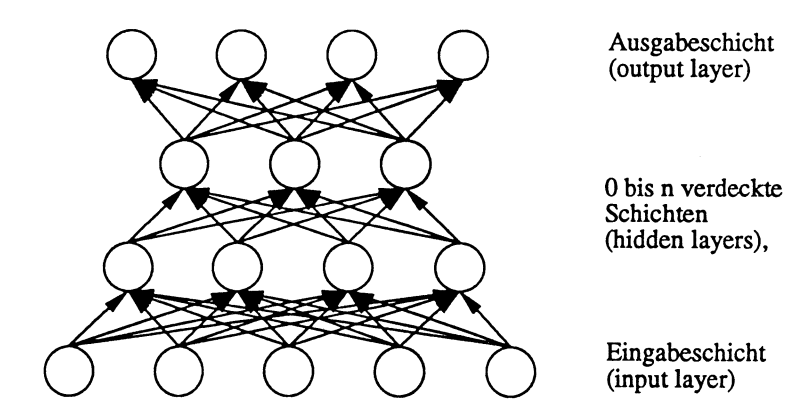
Die Aktivierung der Zelle wird nun über eine Aktivierungs- bzw. Transferfunktion berechnet:

$$A = F(E)$$

Als Aktivierungsfunktion verwendet man häufig die Fermifunktion, welche das Eingangssignal auf das Intervall [0; 1] abbildet:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{-(E-t)}}$$

Abb. 1.15



Ein feedforward-Netzwerk mit 3 Schichten von Verbindungen und 4 Zellschichten.

Dabei ist t der Schwellwert (Wendepunkt) der Fermifunktion.

Bei Ausgangsneuronen wird häufig auch die Identität verwendet.

Zudem ist es noch möglich eine bestimmte Ausgangsfunktion auf die Aktivierung anzuwenden, meistens jedoch, wie bei uns, verwendet man hierfür ébenfalls die Identität.

Im Feedforward-Netz sind die Neuronen schichtweise angeordnet. Jede Schicht schickt ihre Ausgangssignale nur an die nachfolgende Schicht. Die Signale von außerhalb des Netzes landen dabei in der „Eingangsschicht“. Die „Ausgangsschicht“ sendet die Signale nach der Verarbeitung wieder nach außen. Dazwischen liegen die „verborgenen Schichten“ (siehe Abb. 1.15).

Vorausgesetzt man hat ein Netz mit vorgegebener Architektur (Anzahl der Ebenen, Neuronen in den Ebenen), dann sind die freien Parameter des Netzes die Gewichte zwischen den Neuronen. Die Ausgabe des Netzes wird durch diese bestimmt. Die Verbindungsstärken müssen für die Bewältigung einer bestimmten Aufgabe auf bestimmte Werte gesetzt werden. Normalerweise hat das Netz eine nichtlineare Aktivierung. Dabei kann man nur iterativ vorgehen. Man vergleicht hierbei die Ist-Ausgaben eines Satzes von Eingabewerten mit den Soll-Ausgaben. Anhand der Differenzen zwischen den Ausgaben nimmt man eine Korrektur an den Gewichten vor. Das kann beispielsweise durch Gradientenverfahren oder Evolutionsstrategien geschehen. Man spricht hier vom sogenannten überwachten Training der neuronalen Netze. Dazu ist ein Lern- oder Trainingsdatensatz nötig, der aus einer Menge von Paaren von Ein- und Ausgabevektoren besteht. Die Backpropagation-Lernregel rechnet die quadratische Abweichung zwischen Soll- und Ist-Ausgabe auf die einzelnen Gewichte zurück und verändert deren Gewichte. Das Verfahren wird solange wiederholt, bis die Fehler unter einer eingestellten Toleranzschwelle liegen [Roj 93].

Probleme bereitet, daß die Fehlerfunktion in ein lokales Minimum gelangen kann, daß also die Ein- und Ausgabevektoren nicht optimal angepaßt werden können.

Prinzipiell ist es so, daß ein Netz sich besser anpaßt, wenn es aus mehr Zellen besteht. Dabei neigt es jedoch dazu, Werte zwischen den Trainingswerten falsch zu interpretieren und die

Trainingswerte „auswendig“ zu lernen. Da einerseits eine hohe Genauigkeit der Approximation angestrebt wird, andererseits

aber auch die Fähigkeit zur Generalisierung, gibt es keine einfache Lösung. Man sollte jedoch versuchen, die Anzahl der Neuronen so gering wie möglich zu halten.

Hier wird der Simulator für neuronale Netze SNNS verwendet [Über anonymes FTP bei: ftp://inf.informatik.uni-stuttgart.de/pub/SNNS].

Eine gute Einführung in neuronale Netze bietet [Zel 94].

Polynomnetze (z.B AIM)

Die Erzeugung von Polynomnetzen zur modellfreien Approximation wurde mit dem Programm AIM vorgenommen. Dessen ausführliche Beschreibung findet sich im Handbuch [AIM 93], hier soll kurz die Funktionsweise des Programms und der Aufbau der Netze skizziert werden.
AIM ist ein selbstlernendes Programm zur Konstruktion von feed-forward-Polynomnetzen anhand von Trainingsdaten. Die Struktur der Netze ist nicht von vorneherein festgelegt, sondern wird im Laufe des Lernverfahrens von AIM selber entwickelt. Das Programm beginnt mit einfachen Netzmodellen und geht nur dann zu komplexeren über, wenn damit eine bessere Approximation des Problems erwartet werden kann.
Das Konstruktionskriterium ist dabei der sogenannte "predicted squared error" (PSE). Er stellt eine Schätzung eines zu erwartenden Testfehlers dar und darf nicht mit dem Fehler in der sogenannten Trainingsmenge ("fitting squared error": FSE) verwechselt werden (wichtiger Unterschied zu vielen klassischen Verfahren). Der Zusammenhang zwischen PSE und FSE wird über die Gleichung

$$\text{PSE} = \text{FSE} + \text{KP}$$

hergestellt, wobei KP ein aus der Komplexität der realen Zusammenhänge folgernder Zusatzterm ist. Dieser Term kann nur geschätzt werden, dazu benutzt AIM den Ansatz:

$$KP = cpm \cdot \frac{2K}{N} \cdot s_P^2.$$

Dabei sind cpm der sogenannte "complexitiy penalty multiplier", K die Zahl freier Koeffizienten des Netzes, N die Zahl der Trainingsbeispiele und s_P^2 eine Annahme zur Fehler-Varianz. Der Parameter cpm ist hierbei die vom Anwender einstellbare Größe. Sein optimaler Wert ist problemabhängig und muß in Experimenten ermittelt werden.

Die fertigen Polynomnetze bestehen aus verschiedenen funktionellen Knoten. Die sogenannten "Normalizer" (N) am Netzeingang transformieren die Eingangsdaten auf ein Intervall mit Mittelwert 0 und Varianz 1. "Unitizer" (U) am Netzausgang kehren die Normalisierung auf das Intervall der Ausgangsdaten um. "White"-Elemente bilden eine gewichtete Summe ihrer Eingänge, "Single"-, "Double"- und "Triple"-Elemente sind Polynome 3. Ordnung mit 1, 2, bzw. 3 Eingängen, dort werden auch Kreuzterme zwischen diesen zugelassen. Über diese können bei Anwendung in der Gassensorik auch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gasen beschrieben werden.

Es hat sich experimentell gezeigt, daß für die gewünschte Anwendung nur Polyomnetze mit einem Eingang zugelassen werden dürfen, um auch hier ein „auswendig lernen“ der Trainingsdaten zu verhindern.

Beispiel für ein solches Netz:

INPUT — N — SINGLE — U— OUTPUT

Weitere Informationen zu diesem Themengebiet finden sich in [Rap98].

Programm zur Parameterschätzung des Sensoreinlaufverhaltens - Extrapolation des Signalwertes nach Einlauf

Bei einem gassensorbasierten Handgerät (hier zur Detektion des Verdorbenheitsgrades von gebrauchtem Fritierfett) kommt es darauf an, daß möglichst kurz nach dem Einschalten das Gerät meßbereit ist. Dies ist aus zweierlei Sicht kundenfreundlich, denn einerseits möchte der Kunde möglichst direkt nach dem Einschalten messen, andererseits hat eine lange Wartezeit einen erhöhten Strombedarf zur folge (die Sensoren sind während dieser Zeit in Betrieb), was bei einem batteriebetriebenen Gerät unbedingt zu vermeiden ist. Die Wartezeit bis zur Betriebsbereitschaft hängt direkt von der Einlaufzeit der im Fühlerkopf integrierten Sensoren ab. Die Einlaufzeit ist hier die Zeit, die der auf Betriebstemperatur befindliche Sensor benötigt, bis sich der Grundleitwert im Vergleich zur Betriebsdauer nicht mehr wesentlich ändert (Die Zeit, die der Sensor bis zum Erreichen der Betriebstemperatur benötigt liegt je nach verwendeter Heizungsregelung unterhalb 15 s und bleibt hier außer Betracht). Da der Halbleitergassensor ST-MW3 von FIS bei der Qualitätsbeurteilung von verdorbenem Fritierfett die bedeutendste Stellung einnimmt, wird er im Folgenden betrachtet (Man muß natürlich beachten, daß in einem Array aus mehreren Sensoren, der Sensor die Zeit bis zur Betriebsbereitschaft bestimmt, der die größte Einlaufzeit hat.).
Das im Folgenden beschriebene Verfahren dient dazu, mittels Extrapolation die Zeit bis zur Betriebsbereitschaft des ST-MW3 zu reduzieren, die ohne Extrapolation unakzeptabel hoch wäre (siehe Ergebnisse).

Mathematische Beschreibung des Verfahrens:

Zur Parameterschätzung des Einlaufverhaltens des Sensors ST-MW 3 (FIS) wurde folgende Modellfunktion verwendet.

Die Funktionsgleichung der Modellfunktion lautet:

$$f(x;y_0,A,t) = y_0 + A \cdot e^{-\left(x/t\right)} \qquad (1)$$

Die Parameter y_0,A, t werden an reale Meßwerte angepaßt. Dabei wird die Methode der kleinsten Quadrate angewandt:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(F_i - f\left(x_i;y_0,A,t\right)\right)^2 = \min \qquad (2)$$

Dabei ist F_i das gemessene Signal des Sensors ST-MW 3 zum Zeitschritt x_i.

Die partiellen Ableitungen von (2) nach den Parametern y_0, A, t müssen Null sein:

$$\vec{\nabla}\left(\sum_{i=1}^{N}\left(F_i - f(x_i;y_0,A,t)\right)^2\right) = 0, \quad \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial y_0},\frac{\partial}{\partial A},\frac{\partial}{\partial t}\right)$$

$$2\cdot\sum_{i=1}^{N}(F_i - f_i)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial y_0} = 0, \quad f_i = f(x_i;y_0,A,t) \qquad (3a)$$

$$2\cdot\sum_{i=1}^{N}(\ldots)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial A} = 0 \qquad (3b)$$

$$2\cdot\sum_{i=1}^{N}(\ldots)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial t} = 0 \qquad (3c)$$

Für die partiellen Ableitungen gilt:

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_0} = 1 \qquad (4a)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial A} = e^{-\left(x/t\right)} \qquad (4b)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \frac{A\cdot x}{t^2}\cdot e^{-\left(x/t\right)} \qquad (4c)$$

Unter Benutzung der Gleichungen (4a-c) lassen sich die Parameter y_0, A, t bestimmen, welche das Gleichungssystem (3a-c) lösen.

Es wurde hierzu die Funktion NEWT aus der Bibliothek des Buches „Numerical Recipes in C“ zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme verwendet. Diese Funktion verwendet das Newton-Verfahren zur Bestimmung von Nullstellen mit „Line Search und Backtracking“. Eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens und des Quelltextes dieser Funktion (in C) ist in genanntem Buch enthalten.

Anleitung zur Verwendung des Programms (PEV):

Obiges Verfahren wurde im folgenden Programm implementiert, das die Parameter einer Modellfunktion an den Signalverlaufs des ST-MW 3 anpaßt. Hieraus ergeben sich die Parameter *y0*, *A* und *t* der Modellfunktion, wobei y_0 das Signal des Sensors darstellt, der sich nach Abschluß des Einlaufens einstellt.

Das Programm benötigt folgende *Eingangsgrößen*:

- Anzahl der variablen Parameter N
  (3 Parameter bei Kalibration zur Bestimmung der Startwerte der Parameter, 2 bzw. 1 Parameter zur Verkürzung der Dauer bis zur Meßbereitschaft)
- Startwertvektor der Parameter c = {y_0, A, t}
- 2 dimensionales Meßdatenfeld bestehend aus:

Spalte	0	1
Zeile	**Zeit [s]**	**Sensorsignal [V]**
0	50	1.538
1	51	1.54
2	52	1.548
⋮	⋮	⋮

Das Programm liefert folgende *Ausgangsgrößen*:

- Signalendwert y_0 *(Endw)*
- Fehlerkontrolle *check* (check = 1 $\rightarrow$ Fehler, check = 0 $\rightarrow$ kein Fehler)

Tritt während der Ausführung des Programms ein Fehler auf, so wird der zuletzt gemessene Signalwert als Signalendwert ausgegeben.
Bem.: Das in dieser Arbeit verwendete Programm „Parameterschätzung des Sensoreinlauf-verhaltens -Extrapolation des Signalwertes nach Einlauf“ wurde von Dipl.-Phys. Markus Lämmer in C^{++} erstellt.

Das Riechen

Nach der Lebensmittelhygieneverordnung (s.o.) steht die organoleptische Überprüfung des gebrauchten Fritierfettes im Vordergrund der Beurteilung der Verzehrfähigkeit. Daher soll in diesem Kapitel auf das Riechen und im nächsten Kapitel auf das Schmecken eingegangen werden.

Bevor Lebewesen sehen und hören konnten, waren sie in der Lage zu riechen. Im Tierreich ist für das Überleben der Geruchssinn das wichtigste Sinnesorgan. Die molekularen Mechanismen, die es Riechzellen erlauben, so viele verschiedenen Duftstoffe zu erkennen und zu unterscheiden, konnten mit Hilfe neu entwickelter Methoden in der Biologie in den letzten Jahren weitgehend aufgeklärt werden. Es wurden faszinierende Verstärkungsmechanismen gefunden, mit denen selbst einzelne Duftmoleküle noch zu erkennen sind [Hat96].

Unter dem Begriff Chemorezeption werden alle Sinnessysteme zusammengefaßt, die sich mit der Erkennung von chemischen Signalstoffen beschäftigen. Sie sind für das Überleben vom Einzeller bis hinauf zu uns Menschen notwendig. Wichtige Verhaltensweisen z.B. Nahrungsaufnahme, Orientierung, Fortpflanzung sind unabdingbar mit einem funktionierenden Geruchssinn verbunden. Deshalb hat dieser Sinn sich ganz schnell bis zur höchsten Leistungsfähigkeit entwickelt. Er ist bei uns Menschen noch vielschichtiger geworden, greift auf vielen Ebenen in unser Leben ein, häufig ohne uns bewußt zu werden. So können Gerüche unsere Stimmung beeinflussen, können ebenso gut Lustgefühle wie Unlustgefühle, Sympathie oder Ablehnung bis hin in den sexuellen Bereich erzeugen. Das lymbische System im ältesten Teil unseres Gehirns ist verantwortlich dafür, daß die Riechsinneszellen eng mit den Hirnteilen direkt verbunden sind, in denen Emotionen und Triebe entstehen, die das Zentrum unseres Unbewußten darstellen.
Wie wird ein Geruch wahrgenommen?
Welche grundlegenden molekularen Mechanismen werden in Gang gesetzt, um ein chemisches Duftsignal in die elektrische Antwort einer Riechsinneszelle umzuwandeln? Neue elektrophysiologische und molekularbiologische Methoden ermöglichen es heute, selbst auf molekularer Ebene die einzelnen Schritte der Signalübertragung zu verfolgen. Alles was duftet, gibt ständig winzige Mengen von spezifischen Molekülen in die umgebende Luft ab, eine Rose natürlich andere Moleküle als z.B. ein toter, stinkender Fisch. Diese gelangen über die Luftströmung zu den Riechsinneszellen. Was dort nun passiert, soll am Beispiel von drei verschiedenen Lebewesen, dem Menschen, dem Schmetterling und dem Flußkrebs dargestellt werden.

Menschliche Nase

In der Riechschleimhaut des Menschen findet man etwa 30 Millionen Riechzellen, die am apikalen* Ende zahlreiche, in den Nasenschleim ragende, dünne Sinneshaare (Cilien) besitzen und am anderen Ende der Zelle über einen langen Nervenfortsatz (Axon) direkten Zugang zum Gehirn haben. Die Transduktion (Umsetzung) eines chemischen Duftsignals in eine elektrische Zellantwort beginnt damit, daß beim Einatmen Duftstoffmoleküle in die Nase gelangen, sich im Schleim des Riechepithels lösen und zu den Cilien der Sinneszellen transportiert werden. Der dort ablaufende Reaktionsweg ist bei Mensch, Schmetterling oder Flußkrebs über weite Strecken nahezu identisch. In der Cilienmembran findet man sog. Rezeptoren, das sind Eiweißmoleküle, die spezifisch für einen bestimmten Typ von Duftstoff gebaut sind. Duft und Rezeptor müssen wie Schloß und Schlüssel zusammenpassen. Kommt es zu solch einer Wechselwirkung, werden die Rezeptoren aktiviert und produzieren über zwischengeschaltete sog. "G-Proteine" und Enzyme eine große Zahl von Botenstoffen, die "second mes-

senger"-Moleküle. Diese zweiten Botenstoffe sind dann in der Lage, direkt oder indirekt Kanäle in der Cilienmembran zu öffnen. Durch diese Kanäle gelangen geladene Teilchen (positiv oder negativ geladene Ionen) in die Zelle und ändern dadurch das Ruhepotential der Sinneszelle. Man nennt dies die Entstehung eines Rezeptor- oder Sensorpotentials. Erreicht dieses Potential eine bestimmte Größe (Schwelle), löst es an der Sinneszelle die Erzeugung von Aktionspotentialen aus. Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe des Sensorpotentials und der Zahl der Aktionspotentiale. Vereinfacht gesagt, je größer das Sensorpotential, desto mehr Aktionspotentiale werden gebildet. Diese werden über den langen Nervenfortsatz direkt in das Gehirn geleitet und beinhalten die Information über die Qualität und Quantität des Duftreizes. Ein wesentlicher Unterschied und die Weiterentwicklung besteht vor allem in den verschiedenen Botenstoffen ("second messenger"), die zur Signalerkennung und Verstärkung benutzt werden und natürlich in der zentralen Verarbeitung.

Menschliche Geruchswahrnehmung

Bei Säugetieren bis hin zum Menschen konnten inzwischen alle molekularen Komponenten (Rezeptor, G-Protein, Enzym, Ionenkanal) dieser intrazellulären Botenstoffaktivierung isoliert und die DNA der beteiligten Gene entschlüsselt werden. Von den Riechrezeptoren sind mittlerweile mehr als 100 verschiedene Typen beschrieben. Für diese Rezeptoren gibt es eine mehrere hundert Mitglieder umfassende Genfamilie, vermutlich die größte im Genom bei Säugetieren überhaupt. Es handelt sich um Proteine, die aus einer Kette von ca. 300 Aminosäuren bestehen, die sieben Mal die Zellmembran der Sinneszellen durchqueren. Alle bisher beschriebenen Rezeptorproteine besitzten eine ähnliche Aminosäuresequenz, d.h. sie sind stark homolog. Am schlechtesten konserviert sind einige extrazelluläre Bereiche zwischen der dritten, vierten und fünften Membran-durchspannenden Region. Große Variabilität in diesen Domänen läßt vermuten, daß sich dort die Bindestelle für die Duftmoleküle befindet. Jeder der Rezeptoren erkennt nur eine spezifische, in ihrer chemischen Struktur nah verwandten Gruppe von Duftmolekülen. Neuere Daten zeigen, daß vermutlich jede Riechsinneszelle nur einen Typ von Rezeptorprotein herstellt, also spezifisch nur auf einen bestimmten zum Rezeptor passenden Duft reagiert. Es existieren also etwa tausend verschiedene Typen von Sinneszellen und jeder dieser Zelltypen in vieltausendfacher Zahl (10-30.000). Interessanterweise findet man Sinneszellen mit gleichen Rezeptoren nicht diffus im Riechepithel verteilt, sondern in sehr definierten, umgrenzten Zonen, sog. "expression zones". Dieses charakteristische Verteilungsmuster bleibt während des gesamten Lebens erhalten und ist auch bei jedem Menschen in gleicher Weise ausgeprägt. Die Wechselwirkung eines Duftmoleküls mit dem Rezeptorprotein bewirkt, daß dieses in der Lage ist, ein in der Membran benachbartes G-Protein zu aktivieren. G-Proteine sind Vermittler im Signalübertragungsweg zwischen Rezeptoren und spezifischen Enzymen. Unter Verbrauch von Guanosintriphosphat* (GTP) können sie im Falle des Riechprozesse das Enzym Adenylatzyklase aktivieren. In den USA konnte ein spezifisches G-Protein für Riechsinneszellen, das sog. Golf nachgewiesen werden. Auch vom Enzym Adenylatzyklase gibt es einen Riechzell spezifischen Typ III. Es kann aus ATP* zyklisches Adenosinmonophosphat (cAMP) herstellen. Biochemische Messungen haben gezeigt, daß sich nach einem Duftreiz sehr schnell (20-50 ms) die Konzentration von cAMP in der Zelle dramatisch erhöht. cAMP Moleküle wiederum sind nun in der Lage, direkt einen Ionenkanal zu öffnen. Auch dieser Ionenkanal ist inzwischen in seiner Struktur aufgeklärt und liegt in Form von DNA vor. Er hat sechs transmembranäre Bereiche und eine Bindestelle für zyklisches AMP am Ende der Aminosäurekette auf der zytosolischen Seite. Seine Verwandschaft zu Transmitter-aktivierten Ionenkanälen (GABA, Acetylcholin, Glycin) ist sehr hoch. Eine detaillierte elektrophysiologische Untersuchung dieses zeigt, daß sich nach Bindung von cAMP die Konformation des Kanalproteins ändert und dadurch eine Öffnung (Kanal) entsteht, durch positiv geladene, unspezifische Kationen, wie Natrium, Kalium oder Kalzium strömen können. Pharmakologisch gesehen, zeigte die Bindungsstelle des Kanals eine hohe

Spezifität für cAMP, interessanterweise war aber auch cGMP (zyklisches Guanosinmonophosphat) ähnlich effektiv.
Ein sehr kurzer Anstieg der cAMP Konzentration von nur wenigen ms Dauer genügt, um den Ionenkanal für etwa eine halbe Sekunde lang zu öffnen. Biochemische Studien haben in diesem Zusammenhang gezeigt, daß nach einem Duftreiz Riechzellen nur für eben diesen kurzen Augeblick einen cAMP-Anstieg aufweisen. Trotzdem bleibt der Ionenkanal sehr lange offen und gestattet in dieser Zeit, positiv geladenen Ionen in die Zelle zu strömen und das Ruhepotential zu verändern. Diese Abkopplung der chemischen Zellreaktion von der elektrischen Zellantwort hat zwei Vorteile, zum einen kann während der eine halbe Sekunde dauernden elektrischen Antwort die chemische Reaktionskaskade regeneriert werden, zum anderen ist sie Bestandteil des enormen Verstärkungsfaktors für kurze Duftpulse, die eine lang dauernde starke elektrische Zellantwort auslösen können.
Der Kanal zeigte auch eine sehr spezifische Empfindlichkeit für Kalzium, sowohl von der extrazellulären, wie auch von der intrazellulären Seite. Erhöht man extrazellulär das Kalzium (physiologisch wäre dies im Nasenschleim), so reduziert sich die Leitfähigkeit des Kanals für Ionen dramatisch. Mit anderen Worten, je höher die Kalziumkonzentration im Schleim ist, desto weniger Strom kann durch den Kanal fließen. Bei der physiologischen Kalziumkonzentration im menschlichen Schleim hat dies zur Folge, daß sich viele tausend Ionenkanäle öffnen müssen, um genug Strom in die Zelle zu bringen und eine Zellerregung auszulösen. Erhöhung des intrazellulären Kalziums (zusammen mit Calmodulin) hat dagegen den Effekt, daß sich die Empfindlichkeit des Kanals für cAMP-Moleküle verschlechtert. Funktional bedeutet dies, daß die durch den Kanal von außen einströmenden Kalziumionen mit der Zeit die intrazelluläre Konzentration erhöhen und damit die Wirkung von cAMP verschlechtern, d.h. der Kanal schaltet sich selbst ab, die Riechantwort adaptiert. Dies ist mit eine Erklärung für den uns allen bekannten Mechanismus, daß wir nach kürzerem Aufenthalt in einem Raum mit starkem Duft, diesen nicht mehr wahrnehmen. Ähnliches kennt man von Tieren, die einer Duftspur folgen. Auch sie müssen ständig die Duftspur wieder verlassen, um dem Phänomen der Adaptation an den Duft zu entgehen.
In jüngster Zeit gibt es vermehrt Hinweise, daß Duftstoffe nicht nur den eben beschriebenen sog. cAMP Transduktionsweg aktivieren können, sondern auch einen von vielen anderen Zellen im menschlichen Organismus bekannten zweiten Transduktionsweg, die sog. IP3-Kaskade. Dabei scheinen bestimmte Düfte speziell den einen Weg, andere Düfte spezifisch den anderen Weg zu aktivieren. Welche Auswirkungen ein IP3 Anstieg in der Riechzelle hat, ist bei Vertebraten bisher nicht bekannt [Hat96].

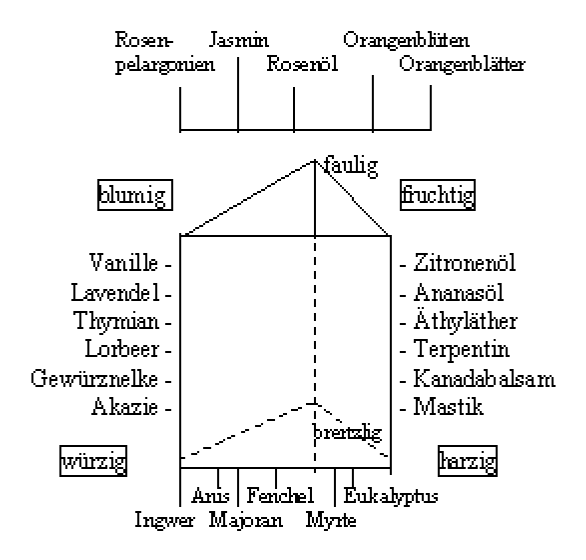
Geruch Charakteristische Eigenschaften	
Duftstoffe	Moleküle flüchtiger organischer Verbindungen
Sensor	Primäre Sinneszellen (Riechzellen) mit Zilien; Anzahl ca. 10-30 Mio, Lebensdauer 30-60 d
Räumliche Lage der Sensoren	Im Riechepithel (Fläche 5 cm^2), zwischen Stütz- und Basalzellen (teilungsfähige Stammzellen)
Innervation	N. olfactorius = Fila olfactoria
Zentrale Verschaltung	Bulbus olfactorius mit Mitralzellen, periglomeruläre Zellen und Körnerzellen (lat. Hemmung)
Transduktion	Duft-Moleküle binden an Rezeptor, ⇒ cAMP- ⇒ Öffnung unspezifischer Kationenkanäle (Na^+, K^+, Ca^{++}); IP_3 – Mechanismus deskutiert. Signalverstärkung ca. 1000 – fach!
Empfindlichkeit	Hoch, Schwelle: > 10^7 Moleküle / ml Luft (bei Tieren oft nur 100-1000)
Qualitäten	Etwa 10000 unterscheidbare Düfte. Grobe Einteilung in 7 Duftklassen: Blumig (Rosen); Ätherisch (Birnen); Moschusartig (Moschus); Kampfer (Mottenkugel); Faulig (faule Eier), Stechend (Essig); Minzig (Pfefferminz)

Tabelle 1.11: Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften von „Geruch“ [Erl]

Klassifizierung von Gerüchen

Der Geruchssinn unterscheidet sich von allen anderen Sinnesbereichen zunächst einmal dadurch, daß die Sprache für Dufteindrücke keine spezifischen Empfindungskategorien bereitstellt. Während zur Beschreibung der von anderen Sinneskanälen vermittelten Eindrücke besondere Wörter, wie süß, rot, oder weich zur Verfügung stehen, ist das wahrnehmende Subjekt bei der Kommunikation über Duftempfindungen meist auf die Angabe einer Duftquelle angewiesen: Wir sagen, etwas riecht blumig oder knoblauchartig, verwenden also eine "externe" Charakterisierung, weil wir über eine "interne" Bezeichnung für den entsprechenden Dufteindruck nicht verfügen. Dieser Mangel an verbalen Duftkategorien findet sich übrigens, soweit bekannt, in sämtlichen Sprachen.

Immerhin können wir Gerüche als angenehm oder unangenehm bewerten. Allerdings wird nur ein verhältnismäßig geringer Teil der bekannten Düfte als angenehm empfunden. Y. Hamauzu stellte fest, daß von 400 000 bekannten Duftstoffen nur ca. 20 % als attraktiv eingestuft wurden, die restlichen 80 % als neutral oder unangenehm. Bei der Bewertung von Düften spielt auch die Konzentration des Riechstoffes eine Rolle. Schwache Duftstoffkonzentrationen werden meist als angenehmer empfunden als intensive (penetrante) Gerüche. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Duftbezeichnungen aus der Fachsprache der Parfumeure, die entwickelt wurden, um die verschiedenen Parfumkreationen zu charakterisieren (Abb. 1.16).



Klassifizierung nach Henning aus:
Stiglmayr, J: Schöne Duftpflanzen; S. 9, 1995

Abb. 1.16:

Begriffe aus der Fachsprache der Parfumeure zur Charakterisierung von Duftnoten:
Alkoholisch, animalisch, aromatisch, ätherisch, balsamisch, bitter, blumig, blumig-fruchtig, böckelnd oder böckselnd, brenzlig, citrusartig, coniferig, erdig, erogen, fäkalisch, faulig, fettig, frisch, fruchtig, grün, harzig, herb, heuartig, holzig, jasminig, kampfrig, krautig, lauchig, ledrig, leicht, minzig, moschusartig, muffig, naphtalisch, narkotisch, ölig, penetrant, ranzig, rauchig, sauer, scharf, schwer, sinnlich, speziell blumig (Rose), speziell fruchtig (Apfel), speziell würzig (Zimt), süß, tabakartig, verbrannt, warm, würzig, zart

Die Bewertungsfunktion bei der Duftwahrnehmung ist in der Tat eine Besonderheit. Geruchseindrücke werden in wesentlich stärkerem Maße als etwa Sehen, Hören oder Tasten von emotionalen und bewertenden Reaktionen begleitet. So ist es beispielsweise schwer möglich, sich der aversiven Wirkung eines unangenehmen Geruchs (Stinkbombe) oder – bei entsprechender Motivationslage (Hunger) - der Attraktivität eines Essensgeruchs mental zu entziehen. Schachtel (1959) charakterisiert den Geruchssinn denn auch zu Recht als "subjektzentriert" oder "autozentrisch", die visuelle und auditive Wahrnehmung hingegen als "objektzentriert" oder "allozentrisch". Deutlicher als in anderen Sinnesbereichen zeigt sich bei der Chemorezeption durch die Riechschleimhaut, daß Wahrnehmung nicht mit Reizregistrierung gleichzusetzen ist, sondern daß Perzeption und Motivation, Sensorik und Motorik im organismischen Kontext auf das engste miteinander verknüpft sind, (12) so daß Düfte sehr stark an Gegenstände, Räume oder Situationen gekoppelt sind.[Mit99]

Signaltransduktion in Riechzellen

Insekten riechen einzelne Moleküle



Abb. 1.17: Antennen des Seidenspinners Mondspinner der Gattung Actias. (1994))

Die Antennen (Abb. 1.17) des männlichen Tieres (gelbe, federartige Strukturen) sprechen auf einzelene Pheromonmoleküle an. Pheromone (z.B. Bombykol) werden von weiblichen Tieren produziert und locken das Männchen über große Entfernungen hinweg an (Aus: William C. Agosta "Dialog der Düfte" Spektrum Verlag, Heidelberg)



Abb. 1.18: Rezeptorpotentiale und Aktionspotentiale Sensillenableitung:

Bei Bindungen eines Pheromonmoleküls entsteht in der Pheromonrezeptorzelle ein Rezeptorpotential (nahezu rechteckige Auslenkungen der Spannung nach unten). Die resultierende Depolarisation löst Aktionspotentiale aus (schnelle Signale mit großer Amplitude). Solche Aufnahmen (Abb. 1.18) dokumentieren die enorme Empfindlichkeit der Pheromonrezeptorzellen. Die Bindung einzelner Moleküle führt zu neuronaler Erregung und kann damit Verhaltensänderungen verursachen. Kalibrierung: Horizontal 100 ms, vertikal 0.5 mV (Aus: K.-

E. Kaissling and J. Thorson "Insect olfactory sensilla: structural, chemical and electrical aspects of the functional organization.", In: D.B. Sattelle, L.M. Hall, and J.G. Hildebrand "Receptors for neurotransmitters, hormones and pheromones in insects" Elsevier, Amsterdam (1980), pp 261-282)

Die Struktur der Nase

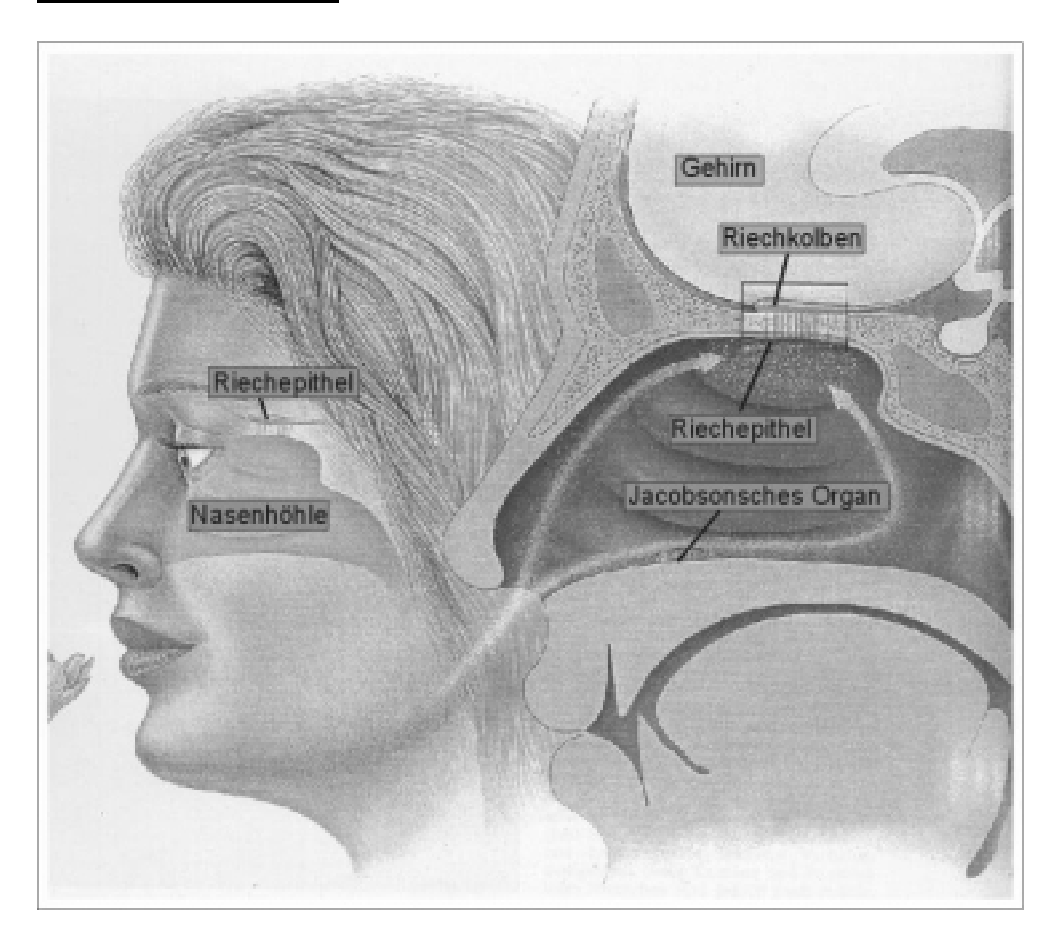


Abb. 1.19: Die Lage des Riechepithels in der Nase

Das Riechepithel (= Riechschleimhaut) (Abb. 1.19) befindet sich am Dach der Nasehöhle. Dufstoffe werden durch ein System von Strömungskörpern zum Riechepithel geleitet. Dort binden sie an die chemosensorischen Zilien der Riechzellen. Riechzellen wandeln die Information über die chemische Zusammensetzung und die Intensität des Geruchs in elektrische Signale um (chemoelektrische Transduktion) und leiten diese dem Gehirn zu. Die erste Station der Verarbeitung olfaktorischer Signale im Gehirn ist der Riechkolben (Bulbus olfactorius). Das Jacobsonsche Organ (auch: vomeronasales Organ) ist ein zweites, vom Riechepithel unabhängiges chemosensorisches Organ. Bei den meisten Säugetieren dient es zur Wahrnehmung von Pheromonen, Signalstoffen, die zwischen Individuen derselben Art ausgetauscht werden und wichtige Funktionen beim Sozial- und Reproduktionverhalten erfüllen. Die Rolle des Jacobsonschen Organs beim Menschen in noch nicht geklärt (Aus: Richard Axel &quotDie Entschlüsselung des Riechens" Spektrum der Wissenschaft, Dezember 1995, 72-78.).

Die Struktur des Riechepithels

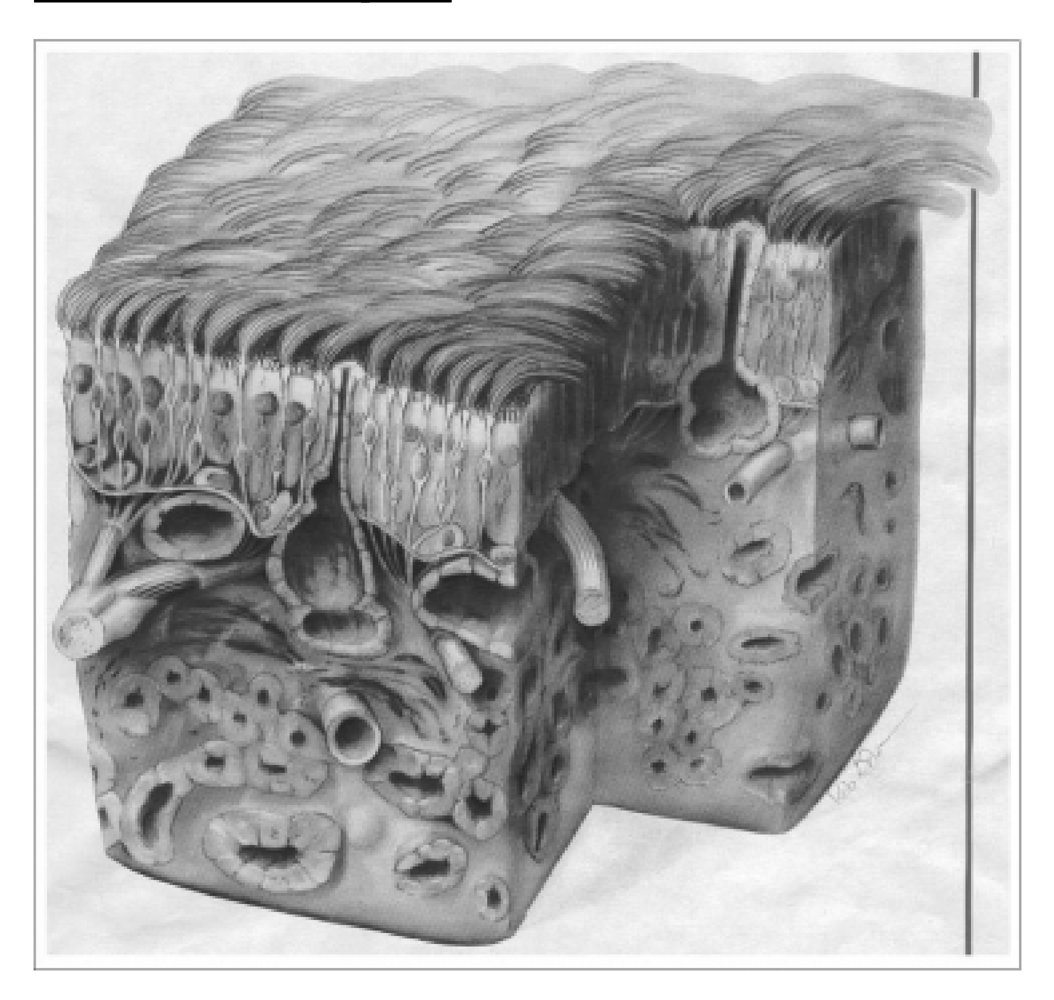


Abb. 1.20: Schematische Darstellung des Riechepithels

Eine einzelne Schicht von Epithelzellen (Stützzellen) (Abb. 1.20) begrenzt das Riechepithel gegen die Nasenhöhle. Man erkennt die Stützzellen an ihrer Ziegelsteinform, den großen, in einer Ebene liegenden Zellkernen und dem kammartigen Saum aus Mikrovilli, der die Zellen zur Nasenhöhle hin abschließt. Zwischen den Stützzellen liegen die Riechzellen. Ihre Zellkörper liegen meist etwas unterhalb der Stützzellen, und ein einzelner Dendrit verläuft zur Oberfläche des Gewebes und endet dort in einem Schopf aus langen Zilien. Diese Zilien sind die chemosensorische Membran der Riechzellen; sie reagieren auf Duftstoffe in der Atemluft und bringen die Riechzelle zur elektrischen Erregung. Unterhalb der Riechzellen sieht man auf der Basalmembran einige runde Zellen. Dies sind Basalzellen, teilungsfähige Vorläuferzellen, aus denen kontinuierlich Riechzellen differenzieren. Im Gewebe unterhalb des Riechepithels werden die Axone der Riechzellen zu Faserbündeln zusammengefasst. Außerdem sieht man Blutgefäße und Bindegewebe. Große, flaschenförmige Drüsen (Bowman´sche Drüsen) produzieren eine Schleimschicht, in die die Zilien eingebetten sind (Aus: Robert R. H. Anholt, "Primary events in olfactory reception" Trends in Biochemical Science 12:58-62 (1987)).

Struktur von Riechzellen

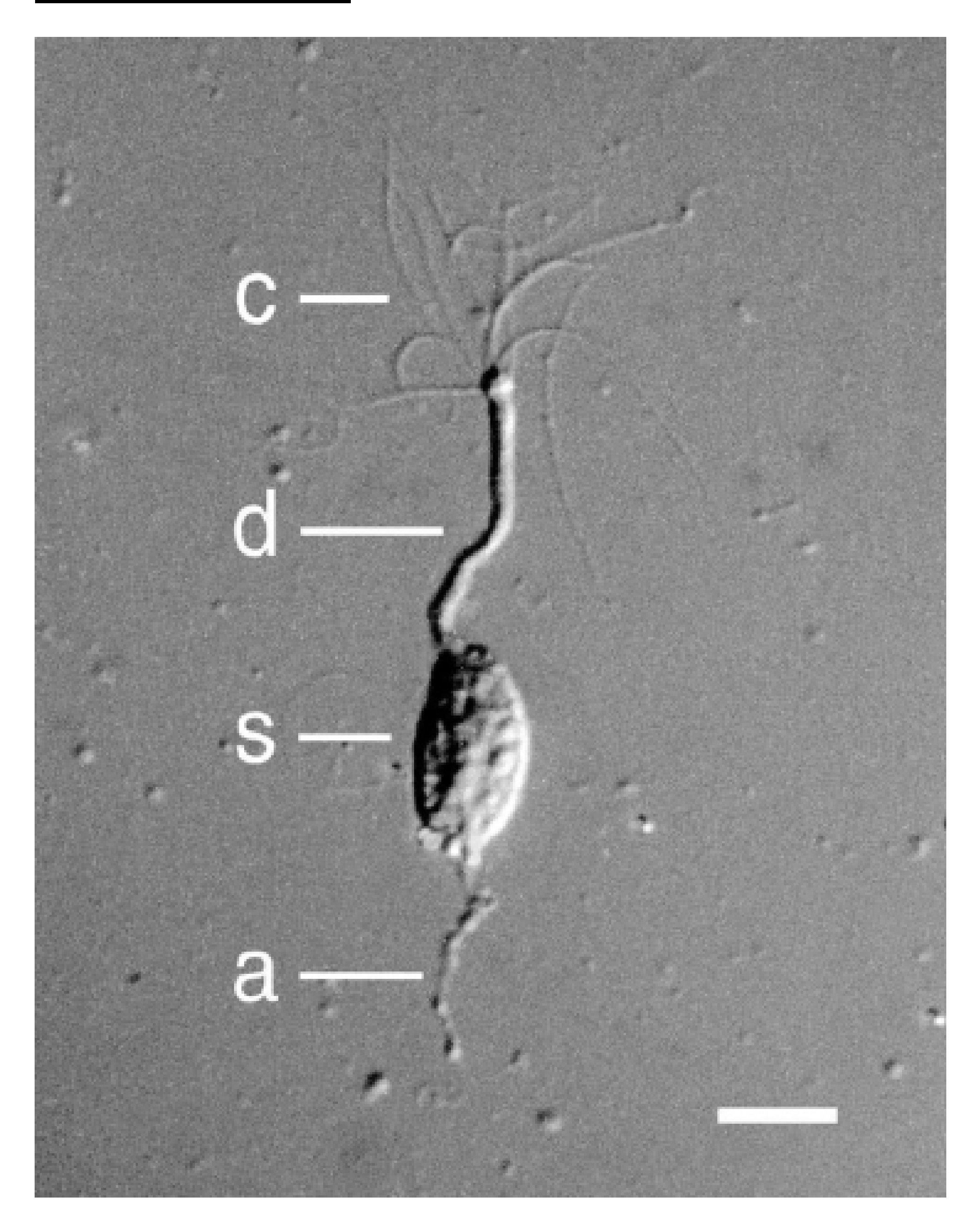


Abb. 1.21: Mikrographie einer Riechzelle

Abb. 1.21 zeigt eine Riechzelle isoliert aus dem Riechepithels eines Frosches. Zu erkennen sind die senorischen Zilien (c), der Dendrit (d), der Zellkörper (Soma, s) und der Rest des Axons (a). Riechzellen können aus dem Zellverband isoliert werden, indem man die Zellverbindungen auflöst, die für den Zusammenhalt des Epithels sorgen. Diese Zellverbindungen (tight junctions) können durch proteolytische Enzyme zerstört werden. Kalibrierung: 10 Mikrometer (Aus: S.J. Kleene and R.C. Gesteland, &quot Dissociation of frog olfactory epithelium with N-ethylmaleimide" Brain Research 229:536-540 (1981)).

Die elektrische Reaktion von Riechzellen

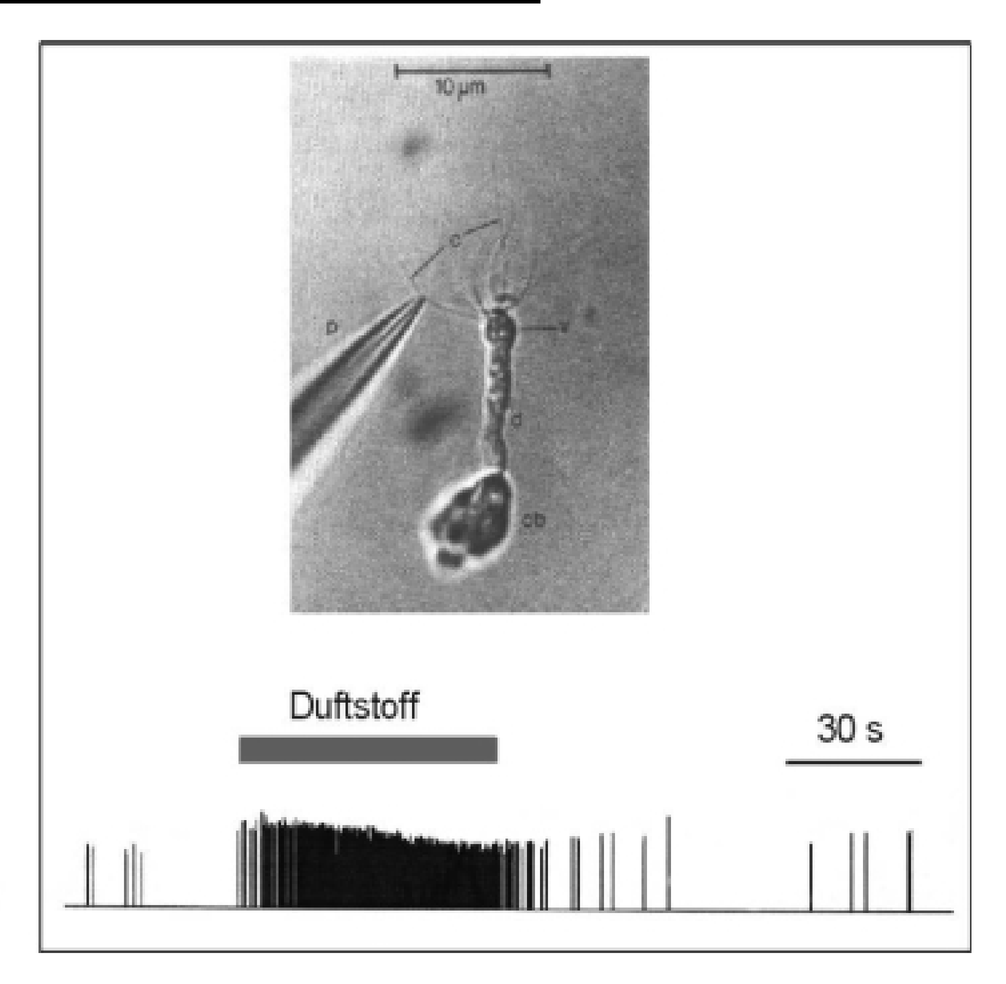


Abb. 1.22: Reaktion einer einzelnen Riechzelle auf Duftsimulation

Abb. 1.22 zeigt eine isolierte Riechzelle mit einer Glassmikropipette, mit der man einen Duftstimulus an die sensorischen Zilien bringen kann. Bei Stimulation mit einem geeigneten Duftstoff reagiert die Zelle, indem sie Aktionspotentiale feuert. Im unteren Bild sieht man eine Reaktion auf einen starken Duftstimulus: jeder vertikale Strich steht für ein Aktionspotential. Obwohl die Zelle auch ohne Stimulus ab und zu feuert, ist die Frequenz der Aktionspotentiale während des Stimulus stark erhöht.

Duftstoffselektivität von Riechzellen

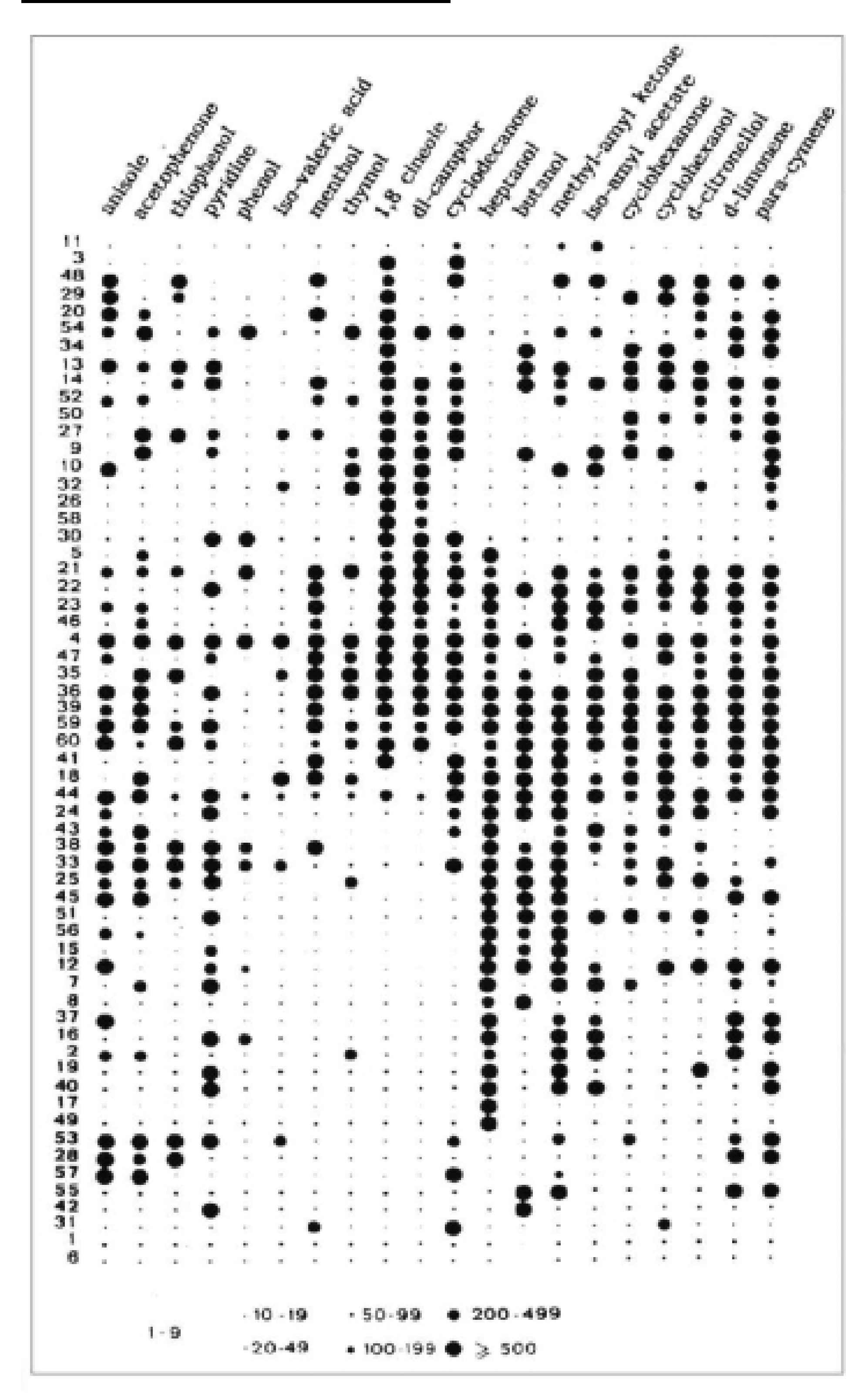


Abb. 1.23: Riechzellen reagieren auf mehrere Duftstoffe

Abb. 1.23 zeigt das Ergebnis eines Versuchs, bei dem 60 verschiedene Riechzellen mit jeweils 20 Duftstoffen stimuliert worden sind. Man wollte die Frage untersuchen, ob Riechzellen nur auf einen oder auf mehrere Duftstoffe reagieren. der Durchmesser der einzelnen Punkte symbolisiert, mit wieviel Aktionspotentialen eine Zelle auf den jeweiligen Duftstoff

reagiert hat (die Legende unter dem Bild gibt die Anzahl von Aktionspotentialen pro Stimulation an). Man sieht, daß manche Zellen nur auf wenige Duftstoffe reagieren: z.B. Zelle Nr. 58 reagiert nur auf Cineol und Campher, andere Zellen (z.B. Nr. 4) reagieren auf alle Duftstoffe. Man weiß heute, daß die Reaktion von Riechzellen nicht nur von der Art des Duftstoffs sondern auch von der Konzentration abhängt. Jede Riechzelle reagiert mit hoher Empfindlichkeit (bei extrem niedrigen Konzentrationen) nur auf eine kleine Gruppe von Duftstoffen. Je höher aber die Duftstoffkonzentration ist, desto größer ist die Anzahl unterschiedlicher Duftstoffe, die eine Reaktion auslösen (Aus: G. Sicard and A. Holley, &quot Receptor cell responses to odorants: similarities and differences among odorants." Brain Research 292:283-296 (1984)).

Elektrochemische Transduktion

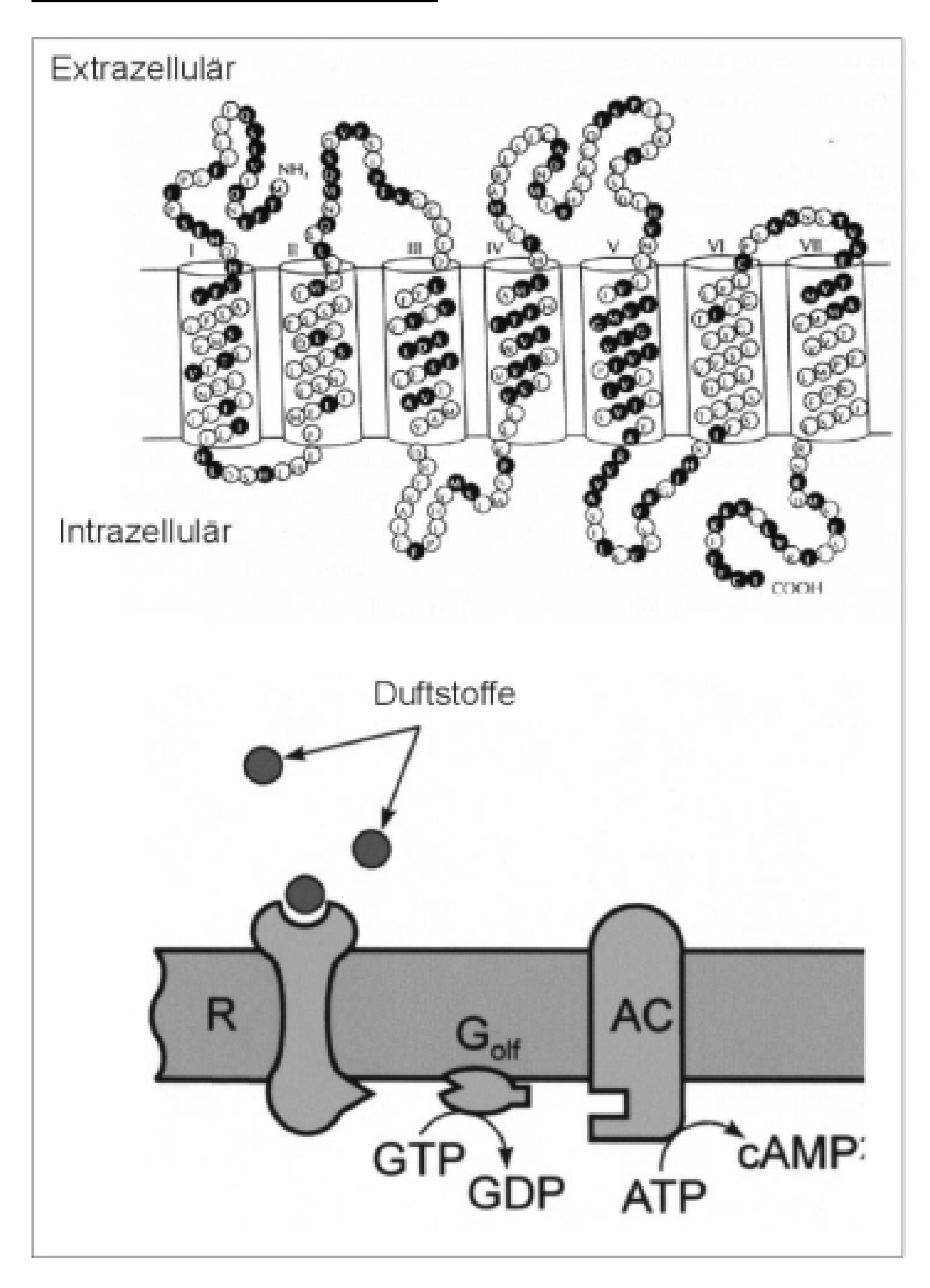


Abb. 1.24: Rezeptorproteine für Duftstoffe

Abb. 1.24 oben: Aminosäuresequenz und Membranstruktur eines Proteins aus der Familie der Riechrezeptoren. Die vertikalen Zylinder stellen transmembranale, alpha-helikale Domänen dar (I-VII). Die schwarzen Bälle bezeichnen Aminosäurepositionen, bei denen ein besonders hoher Grad von Variabilität zwischen den einzelnen Rezeptorproteinen festgestellt wurde. Bereiche mit besonders hoher Variabilität sind in den transmembranalen Domänen IV und V zu erkennen. Man vermutet, daß diese Bereiche für die Selektivität der Rezeptorproteine verantwortlich sind (Aus: K.J. Ressler, S.L. Sullivan and L.B. Buck, "A molecular dissection of spatial patterning in the olfactory system." Current Opinion in Neurobiology 4:588-596 (1994)).
Abb. 1.24 unten: Olfaktorische Signaltransduktion: Bei Duftsoff-Aktivierung eines Rezeptors in der Zilienmembran wird über ein GTP-bindendes Protein (Golf) das Enzym Adenylatzyklase (AC) aktiviert. Dieses Enzym synthetisiert aus ATP den zellulären Botenstoff der Riechtransduktion: zyklisches Adenosinmonophosphat (cAMP).

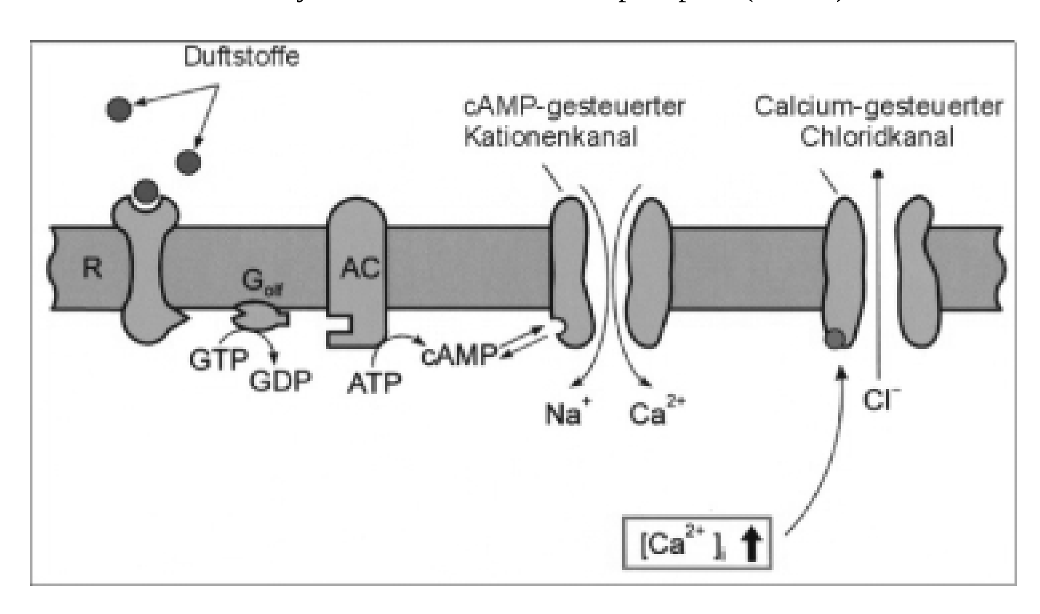


Abb. 1.25: Erzeugung des Rezeptorstroms

Bei Anstieg der cAMP-Konzentration (Abb. 1.25) in den Zilien werden cAMP-gesteuerte Kationenkanäle aktiviert. Diese Kanäle leiten vor allem Calcium und Natrium aus dem Mukus (dem Schleim, in dem die Zilien eingebettet sind) in die Zilien. Demzufolge steigt die Calciumkonzentration in den Zilien an. Das wiederum führt zur Aktivierung von Calcium-gesteuerten Chloridkanälen, die Chloridionen aus den Zilien in den Mukus leiten. Durch die depolarisierende Wirkung von Kationeneinstrom und Anionenausstrom depolarisiert die Zelle und feuert Aktionspotentiale.

Signalverarbeitung in Riechzellen

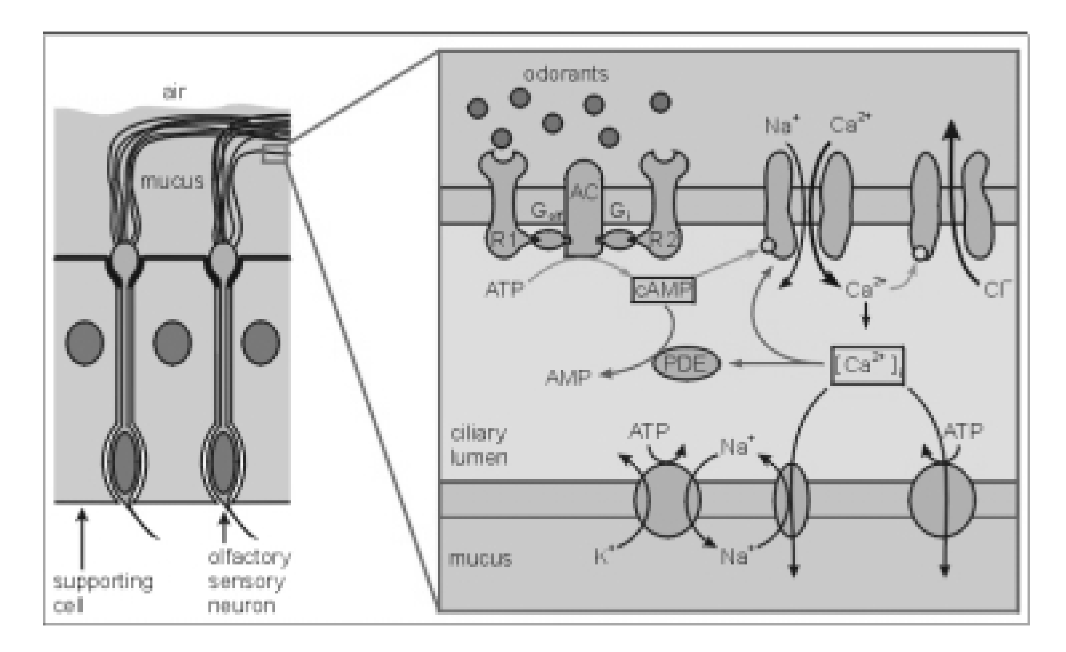


Abb. 1.26: Aktivierung und Inaktivierung des Rezeptorstroms

Abb. 1.26 zeigt eine Darstellung der bisher bekannten Signalverarbeitungswege in den Riechzilien von Wirbeltieren. Im linken Teil der Abb. 1.26 erkennt man Riechzellen (olfactory sensory neurons) im Zellverband mit den Epithelzellen (supporting cells) des Riechepithels. Die chemosensorischen Zilien sind in eine Mukusschicht eingebettet und stehen in Kontakt mit der Atemluft in der Nasenhöhle. Der Mukus verhindert das Austrocknen der Zilien, bringt die Duftstoffe in Lösung und stellt Ionen bereit, die den duftinduzierten Rezeptorstrom leiten. Abb. 1.26 (rechts) zeigt eine schematische Darstellung der molekularen Komponenten der chemo-elektrischen Transduktion. Prozesse, die den Rezeptorstrom aktivieren, sind grün dargestellt. Die Abschaltung des Rezeptorstroms ist durch rote Pfeile symbolisiert. Duftstoffe werden im Mukus gelöst und binden an Rezeptorproteine (R1 und R2) in der Zilienmembran. Die meisten bekannten Duftstoffe aktivieren über ein G-Protein (Golf) die olfaktorische Adenylatzyklase AC, so daß bei Duftstimulation die cAMP-Konzentration in den Zilien ansteigt. cAMP aktiviert Kationenkanäle, die in hoher Dichte in der Zilienmembran exprimiert werden. Diese Kanäle leiten vor allem Calcium aus dem Mukus in die Zilien und verursachen damit einen Anstieg der ziliären Calciumkonzentration. Dies wiederum führt zur Öffnung Calcium-gesteuerter Chloridkanäle, die einen Chloridfluß aus den Zilien in den den Mukus leiten. Kationeneinstrom und Anionenausstrom bilden zusammen den Rezeptorstrom, der die Zilienmembran depolarisiert und die Zelle elektrisch erregt.
Calcium sorgt auch für die Abschaltung des Rezeptorstroms: Die cAMP-gesteuerten Kationenkanäle werden inaktiviert, und gleichzeitig wird die cAMP-Konzentration durch Phosphodiesterase (PDE) gesenkt. Beide Prozesse werden durch das Calcium-bindende Protein Calmodulin vermittelt. Calcium wird aus den Zilien durch Natrium/Calcium-Austauscher entfernt. Diese Moleküle nutzen die elektrochemische Potentialdifferenz des Natriums, indem sie Natriumeinstrom und Calciumausstrom koppeln. Natrium wird aus den Zilien durch eine Na/K-ATPase entfernt, ein Enzym, das die Energie aus der Hydrolyse von ATP für seine Transportleistung verbraucht. Bei einigen Tierarten scheint auch eine Calciumpumpe in der Zilienmembran aktiv zu sein. Dieses Enzym nutzt ATP für den Calciumtransport aus den Zilien.

Vom Riechepithel zum Riechkolben

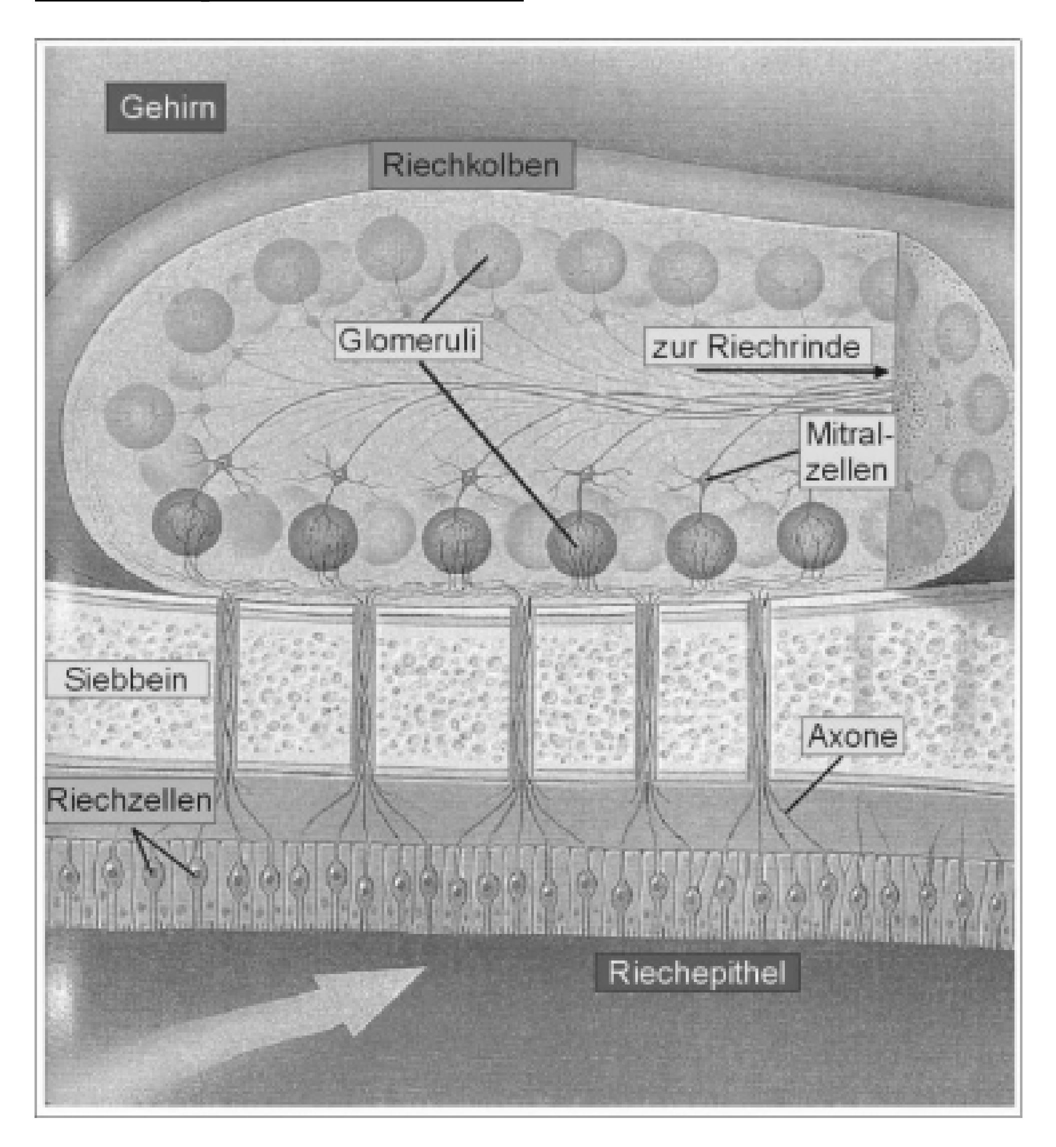


Abb. 1.27: Die Verbindung zum Bulbus olfaktorius

Aus dem Riechepithel (Abb. 1.27) ziehen die Axone der Riechzellen durch Poren im Siebbein zum Riechkolben (Bulbus olfactorius). In den Glomeruli des Riechkolbens bilden die Riechzellaxone Synapsen mit nachgeschalteten Zellen (Mitralzellen). Etwa 1000 Riechzellen gleicher Duftstoffselektivität konvergieren auf eine je Mitralzelle. Das Geruchssignal wird dadurch räumlich geordnet; es entsteht eine topographische Representation des Geruchs im Riechkolben. Die Mitralzellen leiten das Signal weiter zur Riechrinde (dem Pyriformen Cortex). Nicht eingezeichnet sind Zellen, die laterale Verbindungen zwischen Glomeruli und Mitralzellen herstellen (Periglomeruläre Zellen und Körnerzellen) (Aus: Richard Axel &quot. Die Entschlüsselung des Riechens" Spektrum der Wissenschaft, Dezember 1995, 72-78.).

Die zentrale Verarbeitung des Riechsignals

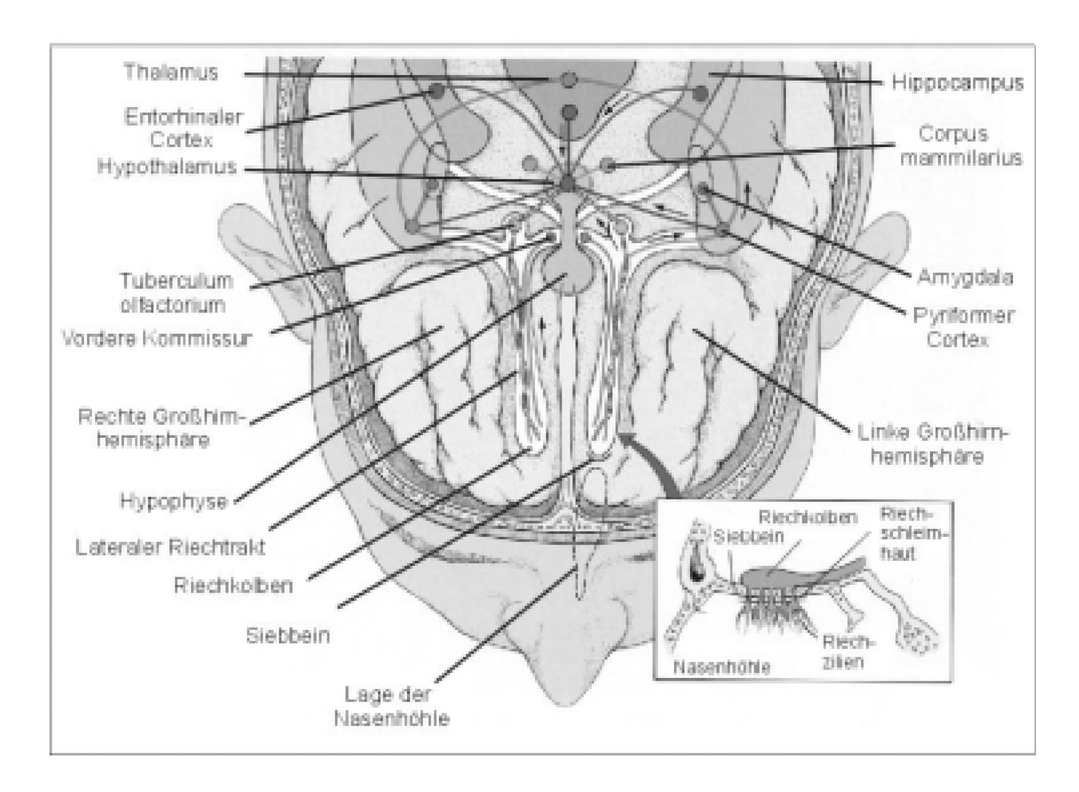
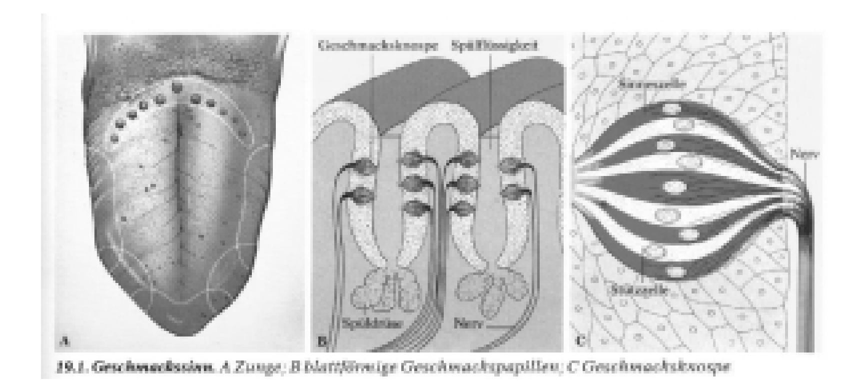


Abb. 1.28: Olfaktorische Bahnen im Gehirn

Abb. 1.28 zeigt die vielfache Verschaltung der Riechbahnen im Gehirn. Die blauen Bahnen zeigen den Weg der bewußten Wahrnehmung von Duftsignalen: Vom Riechkolben über die Riechrinde (Pyriformer Cortex) zum Thalamus, dem "Tor zum Bewußtsein". Der Thalamus leitet die sensorische Information der Großhirnrinde und damit dem Bewußtsein zu. Die roten Bahnen zeigen Verschaltungen von Riechbahnen im Limbischen System, den Bereichen der Verarbeitung von Emotionen und Erinnerungen (Entorhinaler Cortex, Hippocampus, Amygdala): über Amygdala und Hippocampus erreicht das Signal den Hypothalamus.
Hypothalamus und Hypohphyse sind die wichtigsten Zentren der Neurosekretion; durch sie wirkt das olfaktorische Signal auf die Produktion vieler Hormone. Diese (stark vereinfachte) Darstellung zeigt, daß Geruchsignale nicht nur zur bewußten Wahrnehmung der Duftstoff-qualität führen. Durch die vielfachen Verbindungen mit Gehirnstrukturen im Limbischen Sytem kommt es zu einer Vermischung von sensorischer Information mit emotionellen Inhalten und Erinnerungen und sogar zu unbewußten Wirkungen auf hormongesteuertes Verhalten (Aus: D. M. Stoddart "The Biology and Culture of Human Odor" Encyclopaedia Britannica, Yearbook of Science and Future (1993)).

Das Schmecken

Unsere Geschmacks-Sinnesorgane liegen auf der Zunge und im Inneren der Mundhöhle, hier sind sie vor Austrocknung geschützt (Abb. 1.29). Die Geschmackssinneszellen sind sekundäre Sinneszellen. Sie besitzen also keine eigenen ableitenden Axonen. Vier bis zwanzig solcher Geschmackssinneszellen oder Schmeckzellen liegen zusammen in einer Geschmacksknospe. Die Geschmacksknospen ihrerseits liegen seitlich oder an der Spitze sogenannter Schmeckpapillen, Hautvertiefungen, in denen sich die Feuchtigkeit gut hält. Eine Geschmacksknospe enthält neben den Sinneszellen auch noch Stützzellen und Basalzellen. Die Sinneszellen ragen in einen mit Flüssigkeit gefüllten Raum hinein. Dieser steht durch einen Chorus mit der Mundhöhle in Verbindung. In eine Geschmacksknospe treten etwa 50 Nervenfasern ein und verzweigen sich in ihr. Jede Nervenfaser nimmt mit ihren Verzweigungen Kontakt mit mehreren Sinneszellen auf. Jede Schmeckzelle hat ihrerseits Kontakt mit den Verzweigungen von bis zu zwölf Nervenfasern. Eine einzelne Geschmackssinneszelle besitzt eine begrenzte Lebensdauer von wenigen Tagen. Sie wird durch eine nachrückende Zelle ersetzt. Diese ist Abkömmling einer Basalzelle. Dabei müssen die synaptischen Verknüpfungen mit der alten Schmeckzelle gelöst und mit der neuen wiederhergestellt werden.



19.1. Geschmackssinn. A Zunge; B blattförmige Geschmackspapillen; C Geschmacksknospe

Abb. 1.29: Links: Zunge, Mitte: blattförmige Geschmackspapillen, Rechts: Geschmacksknospe

Der Mensch kann nur vier Geschmacksqualitäten unterscheiden, nämlich salzig, sauer, süß und bitter.

Reibt man die menschliche Zunge mit verschiedenen Schmeckstoffen, ergibt sich folgende Verteilung der Empfindlichkeiten. Bittere Stoffe werden vor allem am Zungengrund, sauere und salzige an den Rändern, süße an der Zungenspitze wahrgenommen. Die Wahrnehmungsschwelle für Schmeckstoffe ist erheblich höher als die für Duftstoffe, sie liegt je nach Substanz zwischen 1014 und 1019 Molekülen pro Milliliter Schmecklösung. Dabei schmecken wir im Wesentlichen das, was von einer Substanz in Wasser gelöst ist. Auch die Geschmackswahrnehmung wird, wie bei allen Sinnesorganen, im Wesentlichen im Gehirn erzeugt durch die Verarbeitung von Reizen von verschiedenen Sinneszellen. Einzelne Sinneszellen reagieren nicht nur auf eine Geschmacksqualität, sondern auf alle vier Grundqualitäten, allerdings in unterschiedlicher Intensität. Auch wenn man die elektrische Aktivität der aus den Geschmacksknospen tretenden Nervenfasern registriert, findet man keine Faser, die ausschließlich qualitätsspezifisch antwortet. In aller Regel meldet eine Faser bei Reizung mit Schmeckstoffen alle vier Qualitäten. Erst die Auswertung der Aktivität mehrerer Fasern im Zentralnervensystem erlaubt eine Bestimmung der Geschmacksqualität aus dem jeweiligen Erregungsmuster. Ein erwachsener Mensch besitzt etwa 2000 Geschmacksknospen. (9)

Die Bedeutung des Geschmackssinns liegt natürlich in der Kontrolle der Nahrung. Die Empfindlichkeit für manche gefährliche Substanz ist sehr hoch, beispielsweise für die giftigen Bitterstoffe in Pflanzen. So können Schädigungen vermieden werden. Auch geringe Verunreinigungen des Trinkwassers sind auf diese Weise feststellbar.

Die Beurteilung des Geschmacks von Speisen beruht nicht nur auf den Meldungen der Geschmackssinneszellen, sondern auch der Geruchssinneszellen. Diese Tatsache tritt dann besonders deutlich zutage, wenn etwa infolge eines Schnupfens der Geruchssinn ausgeschaltet ist. Das Essen schmeckt dann fade. Umgekehrt kann man sich den Geruchssinn beim Essen aber auch besonders zunutze machen, z. B. dadurch, daß man die Speisen so temperiert, daß die Geruchsstoffe gut verdunsten und in unsere Nase gelangen können, z.B. das Schwenken von Cognac und Anwärmen mit der Hand, das Temperieren von Rotwein. Überhaupt läßt sich der Wein im Genuß erheblich verstärken, wenn man nach dem Anfeuchten des gesamten Mundraumes mit geschlossenem Mund und unter Schmeckbewegungen der Zunge durch die Nase atmet. Erst jetzt entwickelt sich das volle Bouquet. Auch Tabakrauch wird ja unter anderem deshalb durch die Nase ausgeatmet, weil sich der rechte Genuß nicht schon beim bloßen Inhalieren, sondern erst beim Ausblasen durch die Nase einstellt.

Geschmack Charakteristische Eigenschaften	
Grundqualitäten	Süß, sauer, salzig, bitter, ? umami
Sensor	Sekundäre Sinneszellen (Schmeckzellen) Gesamt ca. 200.000 – 300.000
Räumliche Lage der Sensoren	In Geschmacksknospen gruppiert (jeweils 40-60 Schmeckzellen), die in Pilz- (200-400), Blätter- (15-20) oder Wallpapillen (7-12) liegen.
Innervation	Pilzpapillen: N. facialis (aus Chorda tympanie); Blätter-, Wallpapillen: N. glossopharyngeus; eine Afferenz versorgt mehrere Knospen
Topographie	Bisherige Annahme: süß: Zungenspitze; sauer, saluig: Zungenrand; bitter: Zungengrund. Neruer Befund: Jede Papille ist für alle Geschmacksqualitäten empfindlich.
Transduktion	Salze: unspez. Kationenkanal; Säuren: schließen Kaliumkanal; Bitterstoffe: IP_3 – Mechanismus; Zucker: cAMP – Mechanismus; „Umami“: AS öffnen Kationenkanal
Empfindlichkeit	Gering, Schwelle: < 10^{16} Moleküle 7 ml Lösung Beispiele: Chinin: 8 mM; Säuren: pH 3; Zukker: 10 mM; Salz: 10 mM (süß!) 40 mM (salzig); ausgeprägte Adaption

Tabelle 1.12: Zusammenstellung der charakteristischen Eigenschaften von „Geschmack“ [Erl]

Olfaktometrie

Messung und Bewertung von Geruchsemissionen

Im Prinzip ist ein Olfaktometer ein Verdünnungssystem, in dem eine riechende Luftprobe mit nichtriechender Reinluft verdünnt wird. Die Verdünnung wird den Probanden (Testriechern) zur Beurteilung dargeboten. Die Olfaktometrie ist ein wirkungsbezogenes Meßverfahren, das die Wirkung von Gerüchen auf den Menschen analysiert.

Das meßtechnische Problem Geruch

- Der Wirkungsbezug "Geruch" ist mit technisch-physikalischen Sensoren nicht darstellbar
- Auch durch die quantitative Bestimmung aller Inhaltsstoffe einer Probe kann der Geruchseindruck nicht beschrieben werden
- Gerüche entstehen aus einer Vielzahl chemischer Substanzen, deren Zusammenwirken auf das Riechorgan je nach Art der Stoffe und nach Mengenanteilen sehr verschieden sein kann
- Eine Analyse aller Geruchsstoffe ist wegen der fast immer sehr großen Zahl nicht möglich. Die Bestimmung von Leitkomponenten kann nur bei gleicher Zusammensetzung eine Korrelation zur Geruchsintensität und Geruchsstoffkonzentration liefern
- Eine qualitative Beurteilung angenehm/unangenehmist mit technischen Sensoren nicht möglich

Die menschliche Nase ist daher bei der Geruchsmessung als Sensor unverzichtbar notwendig. Die standardisierten olfaktometrischen Meßverfahren sind in den VDI-Richtlinien 3881 und 3882 sowie dem europäischen CEN Normenentwurf festgelegt.

Geruchsmessung

Geruchsstoffe: Konzentration, Intensität und hedonische Geruchswirkung
Die vollständige Beschreibung einer Emissionsquelle ist sehr aufwendig, da sich die Belästigungspotentiale eines Geruchs in drei Meßgrößen beschreiben
lassen.

- *Geruchsstoffkonzentration*: Wie oft muß verdünnt werden, damit die Geruchsschwelle erreicht wird?
- *Geruchsintensität*: Wie stark riecht es bei steigenden Konzentrationen von "nicht wahrnehmbar" bis "extrem stark"?
- *Hedonische Wirkung*:Wie wirkt der Geruch bei steigenden Konzentrationen von "äußerst angenehm" bis "äußerst unangenehm"?

Geruchsstoffkonzentration:
Den Probanden wird im unterschwelligen Bereich mit steigenden Konzentrationen die Mischluft zur Beurteilung dargeboten. Beim ersten erkennbaren Geruchseindruck wird eine Antworttaste ("Ja, es riecht") gedrückt, die Geruchsschwellenkonzentration ist erreicht. Als Ergebnis von z. B. vier Probanden mit drei Durchgängen wird die Geruchsstoffkonzentration als Vielfaches der Geruchsschwellenkonzentration in "Geruchseinheiten je m^3" (GE/m^3) und die zugehörigen statistischen Werte ausgegeben. Es entspricht der Verdünnung der Luftprobe an der Geruchsschwelle.

Geruchsintensität:
Dargeboten werden überschwellige Geruchsstoffkonzentrationen in zufälliger Folge. Gefragt

wird nach dem Intensitätsempfinden "nicht wahrnehmbar" bis "extrem stark" in 7 Stufen (Auswahl aus 7 Tasten). Als Ergebnis wird eine Gerade (in logarithmischem Maßstab) ermittelt, die angibt, wie schnell bei einer Geruchsprobe im überschwelligen Bereich die Geruchsintensität ansteigt.

Hedonische Wirkung:
Dargeboten wird wieder überschwellig in zufälliger Konzentrationsfolge. Gefragt wird nach dem Geruchseindruck "äußerst angenehm" - über "weder noch" -
bis "äußerst unangenehm" in 9 Stufen (Auswahl aus 9 Tasten).

Quantifizieren und Charakterisieren von Geruchsemissionen.

Das Produkt aus der gemessenen Geruchsstoffkonzentration [GE/m³] und dem Abluftvolumenstrom [m³/s] liefert den von einer Quelle emittierten Geruchsstoffstrom [GE/s]. Er gibt die Stärke einer Geruchsquelle an und wird als Ausgangswert für eine Ausbreitungsrechnung verwendet. Die Bestimmung der Geruchsintensität liefert eine Angabe über die Penetranz des Geruchs, und die hedonische Wirkung gibt Auskunft über die Lästigkeit. Eine Emissionsquelle ist damit qualitativ und quantitativ beschrieben. Z. B.:

- Abwasseranlagen
- Chemieanlagen
- Tabakfabriken
- Lackieranlagen
- Lebensmittelverarbeitung
- Parfumherstellung
- Tierhaltungsanlagen
- Raffinerien

Bestimmen der quantitativen und der qualitativen Wirkung emissionsmindernder Techniken.

Aus der Messung der Geruchsstoffkonzentrationen vor und nach der Abluft-reinigung ergibt sich der technische Wirkungsgrad als Minderung des Guchsstoffstromes. Durch die Änderung der Abluftzusammensetzung ändert sich auch die Geruchsqualität. Zur Bestimmung des wirkungsbezogenen Geruchsintensitätsminderungsmaßes gehört daher auch die Bestimmung der Geruchsintensitäten vor und nach der Reinigung. Die Bestimmung der hedonischen Wirkung kann zusätzlich eine Information über die Lästigkeit des Geruches liefern. Die Wirkung von technischen Anlagen zur Geruchsminderung kann damit umfassend beschrieben werden. Z. B. von:

- Abluftfiltern
- Chemischen Wäschern
- Biowäschern
- Biofiltern
- Anlagen zur Güllebehandlung
- Klärtechnischen Anlagen

Weitere Informationen finden sich unter [Eco99].

Aromastoffe

Das Aroma von Lebensmitteln trägt in erheblichem Maße zum Genußwert bei und ist damit ein wesentlicher Faktor für ihre Akzeptanz. Dennoch wurde dem Aroma bei der Züchtung von Pflanzen und Tieren, die der Nahrung dienen sollen, nicht immer genügend Beachtung geschenkt. Entsprechend häufig führen die Verbraucher Klage über Mängel im Aroma.

Ein Grund für die geringe Beachtung des Aromas, zum Beispiel bei Obst, Gemüse oder Fleisch, ist darin zu sehen, daß die chemischen Verbindungen, die es hervorrufen, bis in die jüngste Zeit weitgehend unbekannt waren. Es fehlten somit auch Meßgrößen, um Aromastoffe zu objektivieren und zu kontrollieren. Auch bei der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln war dadurch die Entwicklung von Verfahren behindert, die einer Verbesserung des Aromas dienen können. Die Aufklärung von Aromen ist schwierig, weil Aromastoffe meist zu den Spurenkomponenten gehören und mit einer Vielzahl flüchtiger Verbindungen vergesellschaftet sind, die keinen Beitrag zum Aroma leisten. Mit wachsender Empfindlichkeit der analytischen Methoden wurden zwar immer mehr flüchtige Verbindungen entdeckt, z. B. über 600 in gekochtem und gebratenem Fleisch, die Frage nach den Verursachern der Aromen blieb jedoch offen.

Beim Verzehr eines Lebensmittels entsteht durch das Zusammenwirken von Geschmacks-, Geruchs- und Tastempfindungen ein Gesamtsinneseindruck, der umgangssprachlich als „Geschmack" bezeichnet wird. Die am Zustandekommen des Geschmackseindruckes beteiligten Verbindungen lassen sich in Geschmacksstoffe und Geruchs- oder Aromastoffe unterteilen.
Im Unterschied zum Geschmack mit nur vier Qualitäten (süß, sauer, bitter, salzig) gibt es eine große Vielfalt von Geruchsqualitäten, z. B. süßlich, blumig, fruchtig, grün/grasig, karamelartig, röstig, fettig, wachsartig. Wahrgenommen werden die Stoffe, die diese Sinneseindrücke verursachen können, sowohl nasal beim Einziehen von Luft durch die Nase als auch retronasal über den Rachenraum, nachdem sie beim Kauen freigesetzt worden sind.

Objektivierung von Aromen

An der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA) ist ein Analysengang zur Objektivierung von Aromen entwickelt worden, der im ersten Schritt Verdünnungsanalysen (Aromaextraktverdünnungsanalyse, AEVA) vorsieht, mit denen die potenten Aromastoffe unter den übrigen flüchtigen Verbindungen ausgewählt werden können.
Zunächst werden die leichtflüchtigen Aromastoffe betrachtet, die nasal beim ersten Kontakt mit dem Lebensmittel wahrzunehmen sind.
Analysiert wird eine Probe aus dem Gasraum, z. B. von gebrauchtem Fritierfett. Sie wird mit einer Spritze gezogen, dann in einen Gaschromatographen injiziert und dort in einer Kühlfalle abgefangen und konzentriert. Ein Temperatursprung von minus 110·C auf plus 250·C sorgt dafür, daß die Probe aus der Kühlfalle punktförmig verdampft, vom Trägergas Helium aufgenommen und dann durch eine 30 m lange Kapillare transportiert wird. Die flüchtigen Verbindungen werden dabei voneinander getrennt, so daß der Experimentator am Ende der Kapillare beim Abriechen des Gasstromes feststellen kann, zu welchem Zeitpunkt Aromastoffe auftreten. Gleichzeitig werden die Stoffe durch den vorgeschalteten Detektor chemisch charakterisiert.
Das Verdünnungsexperiment, bei dem die Hauptkomponenten des Aromas erfaßt werden sollen, besteht nun darin, daß immer geringere Probevolumen schrittweise dosiert und dann analysiert werden. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis der Experimentator keinen Geruchsstoff mehr entdecken kann.

Ein anschließendes Verdünnungsexperiment, das mit einem Lösungsmittelextrakt durchgeführt wird, zielt dann auf die schwerer flüchtigen Aromastoffe, zu denen auch diejenigen gehören, die bevorzugt retronasal, also im Rachenraum, wahrgenommen werden. Die Identifizierungsexperimente, die bei Spurenkomponenten recht aufwendig sein können, konzentrieren sich dann auf die ausgewählten Geruchsstoffe. Dies sind z.B. bei Fleischaromen etwa 20 Verbindungen.
Die Auswahl der Aromastoffe mit Hilfe von Verdünnungsanalysen ist in bezug auf die tatsächlichen Verhältnisse im Lebensmittel mit Vereinfachungen belastet. Zur Korrektur werden die Aromastoffe quantifiziert und dann ihre Aromawerte (Verhältnis der Konzentration zur Geruchsschwelle) berechnet. Herangezogen werden dafür die Geruchsschwellen in Wasser oder einem Öl, je nachdem welches Lösungsmittel im Lebensmittel dominiert.
Aromamodelle, die auf der Basis der gefundenen Daten zusammengestellt worden sind, haben bestätigt, daß die Verbindungen mit hohen Aromawerten tatsächlich ein gegebenes Aroma wesentlich prägen. [Gro96]

Elektronische Nasen

Drei der fünf menschlichen Sinneswahrnehmungen werden bereits mit hoher Leistungsfähigkeit künstlich nachgeahmt. Bislang gibt es aber noch keine Geräte, die Geruch und Geschmack mit vergleichbarer Fähigkeit imitieren können. Doch das Einsatzpotential für elektronische Nasen ist groß - insbesondere in Umweltschutz, Lebensmittel- und chemischer Industrie. Denkbar wäre zum Beispiel, sie zur Überwachung des Frischegrades und Optimierung der Qualität von Lebensmitteln einzusetzen oder um Emissionen aus Anlagen für Massentierhaltung, aus Deponien, Kompostierungs- und Verbrennungsanlagen zu kontrollieren. Solche Analysen werden derzeit noch mit klassischen Methoden wie die Gaschromatographie und sensorischen Prüfverfahren durchgeführt, die aufwendig, langsam und diskontinuierlich sind. Im Falle der sensorischen Bewertung sind sie überdies subjektiv und schlecht reproduzierbar.

In den 80er Jahren wurde der Begriff "elektronische Nase" geprägt für Analysensysteme, die aus einer Kombination mehrerer Sensoren bestehen. Einige solcher Geräte sind mittlerweile auf dem Markt - sie werden vor allem in der Aroma-Analytik eingesetzt, allerdings meist in der Forschung, weniger als Routine-Meßgeräte.

Trotz des großen Einsatzpotentials für elektronische Nasen sind die derzeit auf dem Markt erhältlichen Geräte noch weit entfernt von der Leistungsfähigkeit unserer Nase, der zur Auslösung einer Geruchsempfindung einige Duftmoleküle in der Luft genügen können. So kann sie die Verbindung (+)-(R)-1-p-Menthen-8-thiol, die das typische Grapefruitaroma wiedergibt, in einer Konzentration von nur rund 10-8 Milligramm pro Liter (mg/l) aufspüren. Demgegenüber hat ein Chemosensor mit etwa 1 mg/l eine deutlich höhere Reizschwelle. Der psychophysikalische Vorgang der Erkennung und Charakterisierung von Geruchsnoten bleibt noch der menschlichen Nase vorbehalten. Elektronische Nasen können dagegen Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede beschreiben, die aber nicht unmittelbar mit dem Geruchseindruck korrelieren müssen. "Die Bezeichnung elektronische Nasen für derartige Systeme ist irreführend", behauptet Nitz. Potentielle Anwender verbinden mit diesem Namen Eigenschaften, die nur der echte Geruchssinn besitzt.

Das Meßprinzip ist meist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Materials, wenn sich Gasmoleküle darauf setzen (Halbleiter – Gassensor). Das sensitive Material besteht entweder aus dotierten Metalloxiden wie Zinndioxid oder aus leitfähigern Polymeren. Nachteil dieses Meßprinzips ist, daß Änderungen der Konzentration eines Gases nicht proportional als Meßsignal wiedergegeben werden.
Eine Alternative ist die direkte Bestimmung der Masseänderung einer sensitiven Substanz. Dafür können einmal Schwingquarze verwendet werden (hier ändert sich die Eigenfrequenz des Schwingquarzes mit der Masse) oder – noch empfindlicher – Bauelemente, die akustische Oberflächenwellen (surface acoustic waves, SAW) messen. [TM96]

Da chemische Sensoren oft nicht selektiv auf Einzelsubstanzen ansprechen, kann ein einzelner Sensor eine Komponente in einem Gemisch nicht eindeutig nachweisen. Darum faßt man mehrere unterschiedlich empfindliche Einzelsensoren zu einem Array zusammen, was gemeinsam mit der Anwendung intelligenter Methoden der Signalverarbeitung die Selektivität dieser Sensorelemente entscheidend verbessert. Mehrere dieser teils selektiven, teils unselektiven Einzelsensoren mit unterschiedlichen Ansprechcharakteristika erzeugen ein Signalmuster, das mit Methoden der Mustererkennung verarbeitet werden kann.
Und so werden die - festen oder flüssigen - Proben gemessen: In einer gasdicht verschlossenen Glasampulle wird die Probe bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration in der

Gasphase thermostatisiert und anschließend durch den Sensor geleitet. Die Einzelsensoren des Arrays verändern durch eine Wechselwirkung mit der durchströmenden Gasphase je nach Sensortyp entweder ihre Grundfrequenz oder ihre Leitfähigkeit. Besteht das Array zum Beispiel aus fünf Sensoren, dann bekommt man bestenfalls fünf unterschiedliche Meßwerte, die das Signalmuster für die gemessene Probe darstellen. Eine Unterscheidung einzelner Substanzen, Gasgemische oder gar Gerüche gelingt immer dann, wenn die Signalmuster der untersuchten Proben sich signifikant unterscheiden.
Trainiert man das System mit den Signalmustern vieler oder aller Elemente einer Menge, ist es zum Beispiel möglich, Substanzen bzw. Gasgemische zu identifizieren oder Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen dem von einer unbekannten Probe verursachten Signalmuster und bekannten Mustern herzustellen. Eine Aussage über den Geruch kann die elektronische Nase nicht treffen. Sind die Hauptkomponenten in einem Gasgemisch gleichzeitig auch die Geruchsträger - was in vielen Fällen nicht zutrifft -, so kann man eine Korrelation zum Geruch aufbauen. Fügt man aber diesem Gasgemisch eine geruchslose Substanz hinzu, so wird der Unterschied zu unserem Geruchssinn deutlich: Die elektronische Nase würde diese Probe als abweichend einordnen, obwohl keine eindeutige Geruchsveränderung stattgefunden hat. Ganz anders wäre das Ergebnis, wenn dem ursprünglichen Gasgemisch - wie es in der Praxis sehr oft vorkommt - eine geruchsaktive Komponente unterhalb der Nachweisgrenze des Sensorsystems hinzugefügt wird, die aber die menschliche Nase noch eindeutig wahrnimmt. Obwohl die Probe einen anderen Geruch hat, würde die elektronische Nase keinen Unterschied zur ursprünglichen Probe erkennen. Trotzdem bietet diese Sensortechnologie noch nie dagewesene Anwendungsmöglichkeiten; ihre Stärke liegt in der Objektivität und Reproduzierbarkeit der Messungen.
Umfassendere Informationen zu diesem Themengebiet finden sich in [Fre98, Boc97]

Ob ein Chemosensor oder ein geschulter Sensoriker eingesetzt werden sollte, hängt von der Fragestellung ab. So kann die künstliche Nase etwa verschiedene Hopfensorten zum Bierbrauen nicht unterscheiden, wohl aber, ob der Hopfen überdarrt wurde. Bei der Beurteilung von Speiseöl, das sich mit der Zeit verändert, erweist sich die elektronische Nase als äußerst nützlich. Nitz' Forschungsgruppe hat unterschiedlich lange gelagerte Öle verschiedener Herkunft mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) mit simultaner "Sniffing"-Bewertung untersucht. So konnte festgelegt werden, welche Stoffe im Zuge des Ranzigwerdens des Öls geruchsrelevant sind. Es handelt sich unter anderen um Aldehyde, die durch eine Autoxidation von Fettsäuren entstehen. Sie spürt auch die künstliche Nase auf. Da sich ein direkter Zusammenhang zwischen Ranzidität und gebildeten Spaltaldehyden aufstellen läßt, kann die elektronische Nase herangezogen werden, um die Qualität von Speiseölen zu bestimmen. [For98]
Was für die dargestellten Beispiele funktioniert, muß nicht für andere Anwendungen gelten. Bevor man ein Sensorsystem für eine bestimmte Fragestellung einsetzen kann, muß in Voruntersuchungen immer eindeutig geklärt werden, ob die erfolgreiche Klassifizierung mittels Sensorarrays tatsächlich auf der Wechselwirkung mit der zu diskriminierenden oder zumindest mit einer korrelierenden Eigenschaft beruht, oder ob andere Einflußfaktoren für die Klassifizierung verantwortlich sind. Daraus folgt, daß man beim derzeitigen Entwicklungsstand auf die klassischen analytischen und sensorischen Verfahren nicht verzichten kann. Elektronische Nasen ersetzen diese keinesfalls, sondern ergänzen sie. [For98]
In der folgenden Tabelle sind sowohl Forschungseinrichtungen als auch Firmen angegeben, die sich mit der Entwicklung der elektronischen Nase beschäftigen:

Forschungsinstitute (Europa)	Forschungsinstitute (USA, Australien)	Firmen
Univ. Anrwerpen, B	Univ. Griffith, Au	Airsense, D
ETH Zürich, CH	Univ. NewSouthWales, Au	Alpha MOS, Fr
IMT, CH	Univ. Sydney, Au	Aromascan, UK
Univ. Karlsruhe, D	Univ Wollongong, Au	Bloodhound Sensors, UK
Univ. München, D	Caltech, USA	Cyrano Sciences, U
Univ. Tübingen, D	NCSU, USA	EEV, UK
Inra, Fr	NASA, USA	Element, Is
Univ. Rome, It	PNNL, USA	Environics, Fin
PFI, Lt	Texas A&M Univ., USA	Estcal, USA
Univ. Derby, UK		HKR Sensorsysteme, D
Univ. Glasgow, UK		Hewlett Packard, U
Univ. Manchester, UK		Lennartz Electronic, MoTech, D
Univ. Southampton, UK		Nordic Sensor Technologies, Se
Univ. Warwick, UK		OligoSense, B
Univ. Linköping, Se		RST Rostock, D
		Smartnose, CH

Tabelle 1.13: Review der elektronischen Nasen; F&E Tätigkeiten und kommerzielle Umsetzung [Rev00]

In der vorliegenden Arbeit wurde nicht der Weg der elektronischen Nase beschritten, da in der Praxis schwerwiegende Probleme auftreten können. So weiß man bei einer elektronischen Nase nicht, auf welche Substanzen die Sensoren tatsächlich ansprechen. Dies macht eine Rekalibration des Gerätes sehr schwierig. Ferner wirken sich Sensordriften in einem großen Array von Sensoren sehr stark aus, so daß schon nach relativ kurzer Zeit das Sensorsystem verstimmt sein kann, was es unbrauchbar macht.
In der vorliegenden Arbeit wird dagegen versucht, mit möglichst wenigen selektiven Sensoren auszukommen, die auf die in den HR/GC – SOMSA – Messungen gefundenen Leitsubstanzen ansprechen.

Elektronische Zunge erkennt auch komplexe Geschmacksrichtungen

Neben künstlichen Nasen, welche Brandgeruch oder chemische Dämpfe erkennen können, ist es Wissenschaftlern der University of Texas, Austin, jetzt gelungen, eine elektronische Version der Zunge zu entwickeln. Mögliche Anwendungszwecke: von der Qualitätskontrolle von Mineralwasser bis hin zur Analyse komplexer Substanzmischungen wie Blut oder Urin. Das Modell funktioniert nach dem Prinzip der menschlichen Zunge, die auf der Basis von nur 4 Grundgeschmacksrichtungen - süß. sauer, salzig und bitter - eine Unmenge verschiedenster Einzelgeschmacksrichtungen unterscheiden kann. Entsprechend den menschlichen Geschmacksknospen, die in verschiedenen Regionen der Zunge angeordnet sind, haben die Forscher chemische Sensoren räumlich angeordnet und damit verschiedene Stofflösungen "schmecken" können, berichten sie im Fachblatt "Journal of the American Chemical Society" Sie brachten vier bekannte chemische Sensoren an winzigen Polyäthylenglykol- und Polystyrene-Perlen an, die sie in sogenannten Mikro-Dellen auf einem Silikon-Wafer anordneten. Weil die Sensoren auf entsprechende chemische Reize mit einer definierten Farbänderung

reagieren, wurde das Wafer zwischen einer Lichtquelle und einem Farbsensor montiert, mit jeweils einem Farbkanal für rotes, grünes und blaues Licht pro Sensor.
Die erste Vorrichtung, zum "Schmecken" von Calcium- und Cerium-lonen. von Säure und einfachen Zuckern, erfüllte die Erwartungen: auf die unterschiedlichen Bedingungen reagierte jede der vier künstlichen Geschmacksknospen mit individuellen Kombination der drei Grundfarben, die Kombination der Vier wiederum ergab komplexere Anordnungen, so daß sich mit dem Gerät tatsächlich verschiedene chemische Komponenten gleichzeitig analysieren ließen. [Quelle: Dörte Saße, NewScientist, (Meldung vom 17.7.1998)].

Experimentelles

Apparatives

Infrarot - Strahlungspyrometer zur Bestimmung der Temperatur der sensitiven Schicht von Halbleitergassensoren

Die Temperatur von Halbleiterschichten im Gassensor bestimmt zu einem wesentlichen Teil ihre Empfindlichkeit. Bei denjenigen Gassensoren, bei denen der Heizer aus einem Platinmäander besteht (beispielsweise die Sensoren von der Fa. UST), kann man anhand der entsprechenden Tabelle (z.B. Pt 10 Tabelle) aus dem Widerstand des Heizers die Substrattemperatur berechnen. Dabei ist allerdings der Temperaturgradient zwischen der Substratvorderseite, auf der sich die gassensitive Schicht befindet und der Substratrückseite, auf der sich der Platin – Heizer befindet, zu berücksichtigen. Es gibt allerdings Sensoren wie z.B. den ST-MW3 von FIS, bei denen eine Berechnung der Substrattemperatur aus dem Heizer – Widerstand nicht möglich ist. So besteht beim ST-MW3 die Heizerwendel aus einer Chrom Legierung, die ähnlich wie Konstantan keinen Temperaturgang aufweist. Dies liegt aus festkörperphysikalischer Sicht gesehen daran, daß bei einer Legierung die Störstellendichte sehr hoch ist, so daß die Streuung der Elektronen an den Störstellen gegenüber der Streuung an den Phononen dominiert. Jedoch ist es die Phononenstreuung, die den Temperaturbeitrag im Widerstand eines Metalls liefert.
Aus diesen Gründen wurden für die Sensoren GGS 3330 T, GGS 3530 T (Low-Power), TGS 2610 und ST-MW3 der Zusammenhang zwischen der Heizspannung (Zweipunktmessung!) am Sensor und der Sensorsubstrattemperatur mit Hilfe eines Strahlungspyrometers bestimmt.

Dazu wurden jeweils die Metallgitter von den Schutzkappen der Sensoren entfernt und der Meßfleck des Pyrometers auf die Substratmitte gerichtet.

Das Pyrometer hat die folgenden Eigenschaften und Kennzahlen:

Bezeichnung:	Infrarot-Strahlungspyrometer KTR 1075-1-S -opt. Temperatur-Sensor- zur berührungslosen Temperaturmessung Infrarot-Meßwertaufnehmer und Auswerteelektronik in Kompaktbauweise im Alu-Profilgehäuse mit ständiger Meßfleckmarkierung durch Leuchtdiode (Pilotlicht)
Hersteller:	Dr. Georg Maurer Optoelektronik GmbH Industriegebiet 10 D – 72664 Kohberg
Optik:	Typ A 70 M/31,5 **Größe der Meßstelle** in ca. 70 mm Meßabstand ca. **0,3 mm ∅**

Meßbereich:	300 °C – 1300 °C
Spektralbereich:	1 – 1,7 µm
Emissions-Korrektur:	0,1 – 1,0 (intern einstellbar)
Ansprechzeit:	10 – 100 ms
Genauigkeit:	1 % ± 1°C
Reproduzierbarkeit:	3 ‰
Betriebstemperatur:	0 – 60 °C
Lagertemperatur:	- 10 °C - + 70 °C
Temperaturabhängigkeit:	0,05 % / °C
Zulässige Feuchte:	35 – 85 % RF
Gewicht:	0,6 kg

Zu den Grundlagen der Strahlungspyrometrie siehe z.B. [Uwi99].

Das Pyrometer wurde werkseitig an einem „schwarzen Strahler“ kalibriert. Eine Anpassung des Emissionsfaktors im Labor wurde nicht durchgeführt.

Um eine genaue Positionierung des Meßflecks bei den Sensortemperaturmessungen zu ermöglichen, wird das Pyrometer auf eine optische Bank mit x-y-z-Manipulator fixiert. Über Mikrometerschrauben kann die Position des Meßflecks zur Sensoroberfläche kontinuierlich verändert werden (Abb. 2.1) [Uwi99].

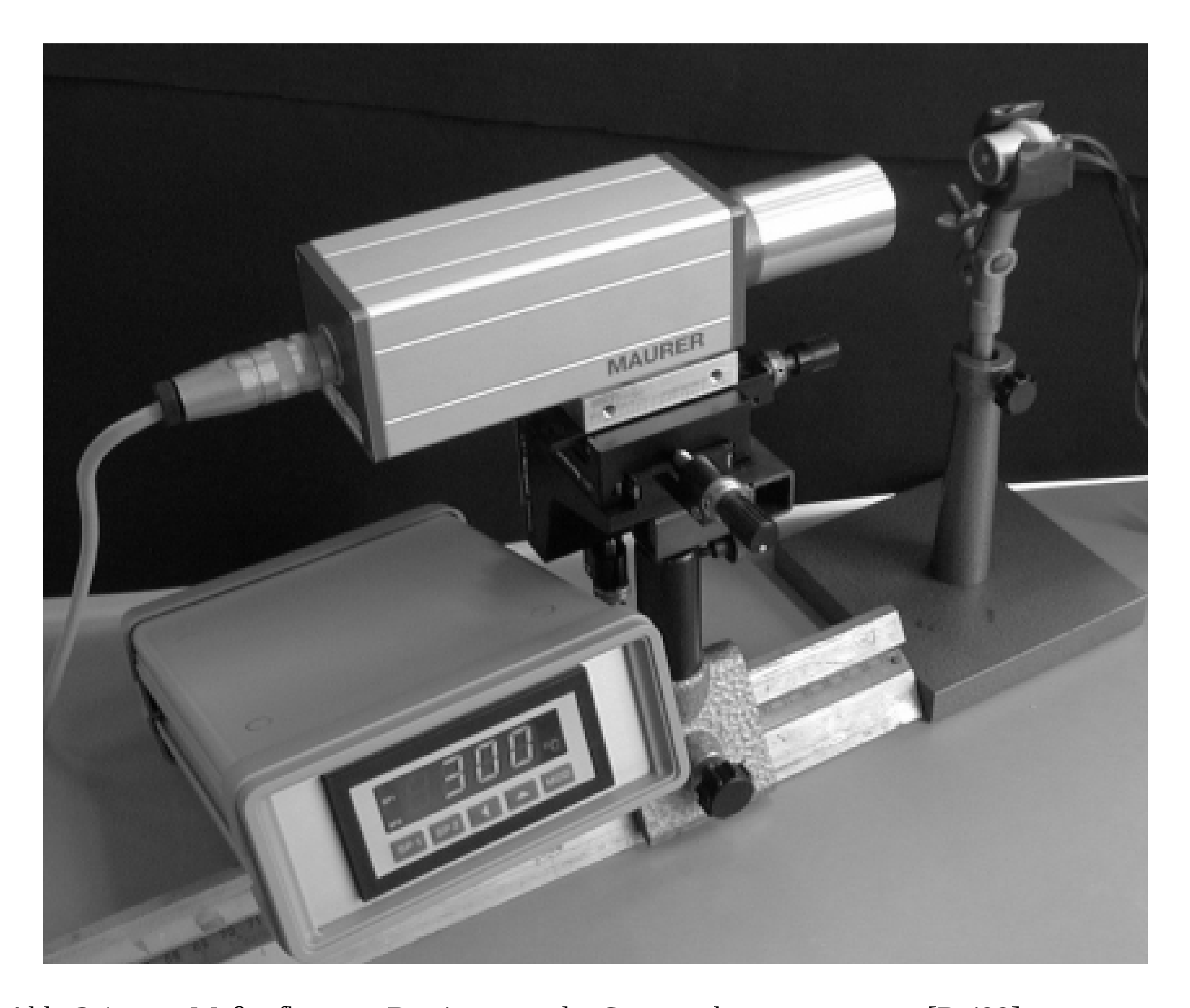


Abb. 2.1: Meßaufbau zur Bestimmung der Sensorsubstrattemperatur [Rei99]

Man erkennt, daß der GGS 3530 T (Low-Power) (Substratfläche: 1,5 mm × 1,5 mm) bei gleicher Substrattemperatur wie der GGS 3330 T (Substratfläche: 3 mm × 3 mm) nur die halbe Leistung benötigt. Ferner ist zu beachten, daß der Low-Power-Typ zum Erreichen der gleichen Substrattemperatur eine kleinere Spannung benötigt als der GGS 3330 T.

Feuchtefühler auf Basis einer Zirkoniumdioxid – Zelle (λ - Sonde) zur Messung der Restfeuchte im Fett nach dem Fritieren

Im Folgenden sei das Funktionsprinzip des Feuchtefühlers auf der Basis einer *Zirkonium-dioidzelle* kurz erläutert (Abb. 2.2 und 2.3):

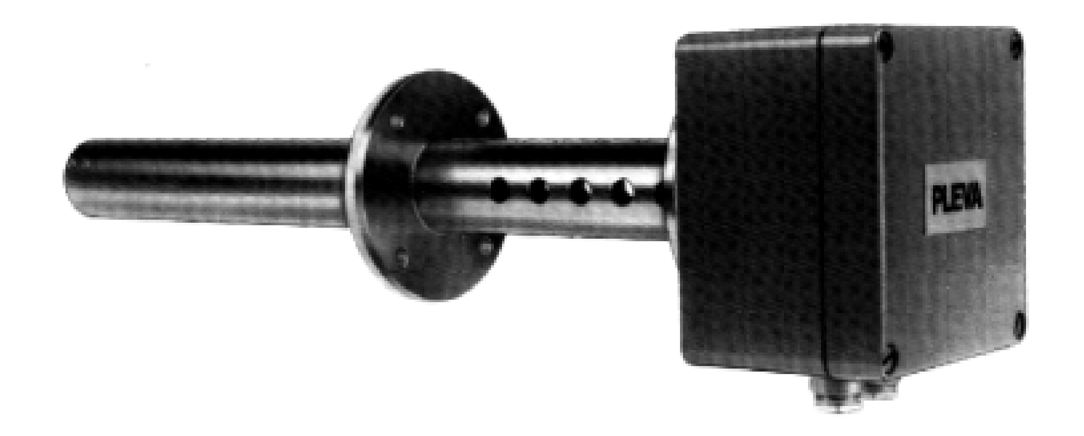


Abb. 2.2: Fühlerkopf mit Meßverstärker (ohne Ausleseeinheit)

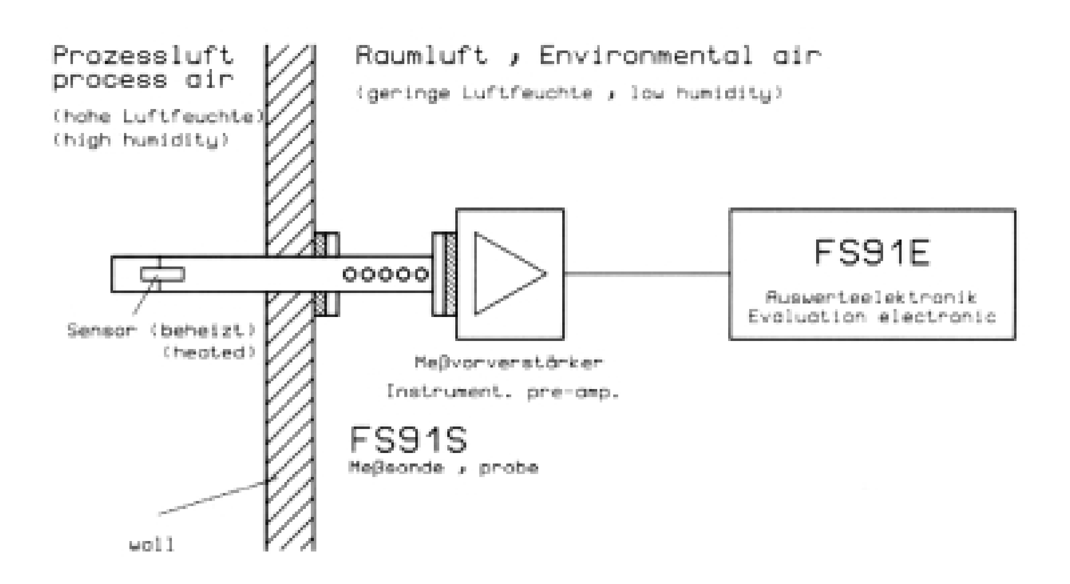


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau des Feuchtefühlers auf Basis einer Lambda - Sonde

Nach der folgenden Gleichung erfolgt die Umrechnung von Sauerstoffvolumenanteil in Wasserdampfvolumenanteil:

$$\mathbf{V(H_2O)/V = 1 - (V(O_2)/V) \times \{1 + (V_0^*/ V_0) / (V_0\,(O_2)/ V_0)\}}$$

V	Meßvolumen (Gesamtvolumen) oberhalb der Friteuse, also nach dem Fritieren;
$V(H_2O)$	Wasserdampfteilvolumen im Meßvolumen;
$V(O_2)$	Sauerstoffteilvolumen im Meßvolumen;
V_0	Außenluftvolumen vor "Addition" von Wasserdampf, also vor dem

	Fritieren;
V_0*	Teilvolumen der "Komplementärgase " (Außenluftvolumen abzüglich Sauerstoff- und Wasserdampfvolumen) im Außenluftvolumen;
$V_0(O_2)$	Teilvolumen des Sauerstoffs im Außenluftvolumen.

Beachte: Trockene Außenluft hat einen O_2 - Volumenanteil von 0,21. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer ist dann 4,76 (= 1/0,21).

Die Gleichung läßt sich durch Anwendung des Dalton' schen Gesetzes ableiten. Nach dem Dalton'schen Gesetz ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrucke. D.h. in Luft resultiert der Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrucke von Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Wasserdampf (H_2O) und den restlichen Spurengasen (CO_2, ...).
Die Lambda – Sonde kann den Wasserdampfanteil nicht direkt messen. Sie ist lediglich in der Lage das Verhältnis zwischen dem Sauerstoffpartialdruck im Meßvolumen im Verhältnis zum Sauerstoffpartialdruck in der Umgebungsatmosphäre zu messen. Der Zusammenhang ist durch die Nernst'sche Gleichung gegeben und lautet wie folgt

$$U_\lambda = ½\ RT\ 1/F \ln ((p_{O2}^{Umgebungs-Luft})^{1/2} / (p_{O2}^{Meßvolumen})^{1/2})$$

R	allg. Gaskonstante
T	abs. Temperatur
F	Faraday-Konstante
$p_{O2}^{Umgebungs-Luft}$	Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung
$p_{O2}^{Meßvolumen}$	Sauerstoffpartialdruck im Meßvolumen

Da aber bei Anwesenheit von Wasserdampf ein entsprechender Anteil des Sauerstoffgehaltes verdrängt wird, kann über diesen Umweg die Wasserdampfkonzentration ermittelt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß keine zusätzliche Substanz vorhanden ist, die entsprechend dem Dalton'schen Gesetz das Ergebnis verfälschen würde. In diesem Fall würde die Summe aus Wasserdampf und Störgas bestimmt.
Betrachtet man die wasserdampfbeladene Atmosphäre von Fritierfett bei Fritierbedingungen (180 °C) so sind die Voraussetzungen hier gut gegeben, da obgleich des intensiven Geruchs, die Konzentrationen der Störgase (hier die Fettdämpfe) nach den FTIR – Messungen deutlich unter 10 ppm liegen müssen und somit hinter dem Wasserdampf zurücktreten, der hier Werte im Bereich 120 g/kg erreichte (das sind 12 Gewichtsprozent absolute Feuchte), wobei hier lediglich eine im Vergleich zu realistischen Fritierbedingungen kleine Menge Wasser von 10 ml in das Fett eingebracht wurde (siehe Ergebnisse, Abb. 3.45 und 3.46). Tabelle 2.1 ermöglicht die Umrechnung zwischen Wassergehalt [g/kg], Taupunkt [° C], Vol. % und Feuchte [g/m^3].

Wassergehalt g/kg	Taupunkt °C	Volumen-Prozente Vol.%	Feuchte g/m³
10.0	13.7	1.6	12.0
20.0	24.7	3.1	22.7
30.0	31.3	4.6	32.8
40.0	36.2	6.0	42.3
50.0	40.1	7.4	51.5
60.0	43.2	8.8	60.3
70.0	46.0	10.1	68.7
80.0	48.3	11.4	76.9
90.0	50.4	12.6	84.7
100.0	52.2	13.9	92.3
110.0	53.9	15.0	99.6
120.0	55.5	16.2	106.7
130.0	56.8	17.3	113.6
140.0	58.1	18.4	120.2
150.0	59.4	19.4	126.7
160.0	60.5	20.5	132.9
170.0	61.5	21.5	139.0
180.0	62.5	22.4	145.0
190.0	63.4	23.4	150.7
200.0	64.3	24.3	156.3
210.0	65.2	25.2	161.7
220.0	65.9	26.1	167.1
230.0	66.6	27.0	172.2
240.0	67.3	27.8	177.3
250.0	68.0	28.7	182.2
260.0	68.6	29.5	187.0
270.0	69.3	30.3	191.6
280.0	69.9	31.0	196.2
290.0	70.4	31.8	200.6
300.0	70.9	32.5	205.0
310.0	71.4	33.3	209.3
320.0	71.9	34.0	213.4
330.0	72.4	34.7	217.5
340.0	72.8	35.3	221.5
350.0	73.3	36.0	225.3
360.0	73.7	36.7	229.1
370.0	74.1	37.3	232.8
380.0	74.6	37.9	236.4
390.0	75.0	38.5	240.0
400.0	75.3	39.1	243.5
410.0	75.7	39.7	246.9
420.0	76.0	40.3	250.3
430.0	76.3	40.9	253.6
440.0	76.6	41.4	256.8
450.0	76.9	42.0	259.9
460.0	77.2	42.5	263.0
470.0	77.5	43.0	266.0
480.0	77.8	43.6	269.0
490.0	78.1	44.1	271.9
500.0	78.4	44.6	274.8

Tabelle 2.1: Umrechnung zwischen Wassergehalt [g/kg], Taupunkt [° C], Vol. % und Feuchte [g/m_3]

Der Foodoil – Sensor (FOS) zur Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK) zur Bestimmung des totalen polaren Anteils im Fett

Eine für die Beurteilung gebrauchter Fritierfette allgemein akzeptierte Methode ist die Bestimmung der polaren Anteile mittels präparativer Säulenchromatographie nach der DGF – Einheitsmethode. Der Begriff polarer Anteil ist eine Sammelbezeichnung für alle während des Fritiervorganges entstandenen Reaktionsprodukte. Die polare Fraktion enthält sowohl Polymere als auch Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das kleiner ist als das des ursprünglichen Triglycerides. In der Praxis der Lebensmittelüberwachung erwies sich diese Bestimmung als aussagekräftige Analysenmethode bei der Beurteilung des Fettverderbs während des Fritiervorganges. Aus den eigenen Messungen folgt, daß bei frischem Fett DK und Gassensorik gut übereinstimmen. Je nach Fettgebrauch und -alter treten Unterschiede zwischen den polaren Anteilen und der sensorischen Beurteilung auf [Ger79].
Ein Schnelltest zur Bestimmung des polaren Anteils im Fett stellt die Messung der DK dar (Prinzip des FOS). Der Anteil der Dielektizitätskonstanten eines Fritierfettes oder –öles während des Fritiervorganges resultiert aus der Zunahme an polaren Bestandteilen. Da die DK hier temperaturabhängig ist (Orientierungspolarisation), erfolgt beim FOS die Messung bei konstant 49 °C. Die Korrelation von DK und polarem Anteil ist sehr gut [Weg98][Sch93] [Weg94].
Der Foodoil-Sensor (FOS) von Northern Instruments Corp. (Modell NI-21 A, scantecno trading, CH-8803 Rüschlikon) (Abb. 2.4) mißt die Änderung der Dielektrizitätskonstanten von Fritierfett.

Funktionsprinzip des Foodoil – Sensor (Angaben aus [US974, US265]):
Die Kapazität von Ölen bzw. Fetten nimmt mit dem Oxidationsgrad der Öle bzw. Fette zu. Die Messung der durch Oxidation verursachten Änderung der Kapazität ist bei großvolumigen Proben sehr schwierig, da Fremdstoffe wie z.B. Additive vorhanden sein können oder ich währen der Alterung Säuren bilden können (z.B. freie Fettsäuren), die die Kapazität beeinflussen können. Die oxidativ bedingte Änderung der Kapazität ist sogar sehr klein im Vergleich zum Einfluß der Additive usw. Es ist somit erforderlich, die auf die Oxidation zurückgehende Änderung der Kapazität von der Kapazitätsänderung bedingt durch Additive usw. zu trennen.
Der Sensor enthält ein Paar planare Elektroden mit einem einheitlichen Zwischenraum, so daß ein flüssig-fest Interface mit elektrischen Feldlinien durch die Flüssigkeit (hier Fritierfett) entsteht. Da die sensitive Oberfläche des Sensors planar ist, herrscht die größte Feldstärke direkt an der Oberfläche und die Feldstärke nimmt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche ab (inhomogenes elektrisches Feld). Befindet sich nun ein Molekül in einem Abstand von der Oberfläche, der größer ist als der Abstand zwischen den beiden Meßelektroden, so wird es durch das Feld praktisch nicht beeinflußt. Daher finden alle wesentlichen Effekte, die durch das elektrische Feld verursacht sind, in einer dünnen Flüssigkeitsschicht statt, die an die planare Oberfläche des Sensors angrenzt. Der Foodoil – Sensor mißt gerade die Kapazität dieses Dünnfilms des Fettes. Im folgenden wird nun erläutert, daß diese Dünnfilm – Kapazität gerade die Kapazität ist, die auf die Fettoxidation zurückgeht.
Das intensitätsstarke elektrische Feld an der Oberfläche des Sensors bewirkt nun, daß sich Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment senkrecht zur ebenen Oberfläche des Sensors ausrichten. Bei diesen Molekülen handelt es sich um relativ lange Kohlenstoffketten, die in ihrer funktionellen Gruppe z.B. Oxide, Ketone oder Alkohole enthalten. Während sich nun diese funktionellen Gruppen senkrecht zur ebenen Oberfläche des Sensors ausrichten, kann man annehmen, daß Fremdstoffe im Fett wie z.B. Additive und kleinere Moleküle, die gewöhnlich ionisch sind, durch eine positive Raumladungsschicht, die sich aus Ionen an der Oberfläche gebildet hat, von der Oberfläche abgestoßen werden. Neben den Fremdstoffen

werden auch größere Moleküle mit stark elektronegativen funktionellen Gruppen wie z.B. Säuren, die ein starkes Dipolmoment ausbilden, aus dem Einflußbereich der Feldlinien abgestoßen. Elektrisch weniger aktive Moleküle werden durch die Raumladungsschicht praktisch nicht beeinflußt und bleiben so im Dünnfilm in der Nähe der Oberfläche. Dabei sind es aber gerade die oxidierten Moleküle, die elektrisch weniger aktiv sind (Moleküle ohne funktionelle Gruppe und damit ohne Dipolmoment beeinflussen die Kapazität praktisch nicht). Durch den Foodoil – Sensor wird also die Skin-Effekt-Kapazität gemessen.
Die Kapazität ist hier im Wesentlichen durch Orientierungspolarisation bestimmt, die wiederum davon abhängt, wie gut die Dipole sich im erregenden oszillierenden Feld drehen können. Weist der Sensor die geeigneten physischen und elektrischen Eigenschaften auf, so fallen schnell rotierende Moleküle wie z.B. Additive aus der Kapazitätsmessung heraus. Bei geeigneter Wahl von Amplitude und Frequenz des erregenden Feldes fallen ebenfalls die langsam schwingenden Moleküle heraus, so daß sich die Kapazitätsmessung, wie gewünscht, auf die oxidierten Moleküle beschränkt.
Der Foodoil – Sensor kann somit Kapazitätsänderungen und insbesondere Änderungen der Skin-Effekt-Kapazität von Fetten messen, die durch Fettoxidation verursacht sind.



Abb. 2.4: Foodoil – Sensor. Man erkennt im unteren Bereich der Abb. den Napf, in welchen das zu messende Fett mit dem ebenfalls dargestellten Löffel eingefüllt wird. Der Abgleich des Nullpunktes erfolgt mit dem Nullöl des Herstellers (Fläschchen unten rechts)

Das Sensorelement besteht aus Elektroden und Substrat. Bei den Elektroden handelt es sich um eine Vielzahl von Teilen von verbundenen konzentrischen Kreisen, die eine einheitliche Lücke zwischen zwei Elektroden bilden. Diese wurden nach Ätzung des darunterliegenden Substrates aus Epoxydharz (oder einem anderen nichtleitenden Material) so eingepreßt, daß

sich eine planare Oberfläche ergibt. Die Messungen sind um so akkurater und einfacher ausführbar, je länger die Lücke zwischen den Elektroden ist, wobei die Länge i.A. im Bereich von 75 bis 305 mm liegt. Der Durchmesser der konzentrischen Ringe liegt innerhalb von 38 mm. Bei dem Elektodenmaterial muß es sich um chemisch inerte metallische Leiter wie z.B. Gold, Platin, Nickel, Edelstahl oder ähnliches handeln. Die Dicke der Elektroden sollte idealerweise kleiner als 0,25 mm sein (hier 0,127 mm). Die Breite des Spalts zwischen den Elektroden sollte kleiner als 0,38 mm sein(hier 0, 127 mm). Die Breite der Elektroden sollte ferner zweimal so groß sein wie die Breite der Lücke. Die Elektrodenbreite im vorliegenden Fall beträgt 0,5 mm. Die oben genannten Abmessungen sind erforderlich, um einen angemessenen Verlauf des schwachen Feldes zu erreichen und um die Feldstärke auf den Übergang flüssig/fest zu begrenzen, wenn der Sensor mit Fett befüllt ist. Man hat ferner einen Sensor erhalten, dessen Leer – Kapazität im Vergleich zum befüllten Sensor signifikant kleiner ist. Die Kapazität des Sensors beträgt ca. 30 pF. Bei der Anzeige 0.00 beträgt die Kapazität 34,6 pF, bei der Anzeige 4.00 sind es 34,96 pF.
Das Sensorelement des Foodoil – Sensors befindet sich in einem Napf, in welchen das zu untersuchende Fett eingefüllt wird. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Höhe des Napfes ca. 5 bis 10 mal größer ist als Breite der Lücke zwischen den Elektroden (s.o.), um bei der Messung unabhängig von der Füllhöhe zu sein (der Napf über einen Fettauffangbereich verfügt, ist er bis zum Überlaufen mit Fett zu füllen).
Da die Kapazität im vorliegenden Fall temperaturabhängig ist (Orientierungspolarisation), wird die Fettprobe durch eine entsprechende Regelung auf 49 °C thermostatisiert.
Der Foodoil - Sensor enthält eine Kapazitäts-Meßbrücke, die zwei Resonatoren enthält, einen Sensor – Resonator und einen Referenz – Resonator. Die Brücke arbeitet bei einer Frequenz von 5 MHz, die von einem schwingquarz - stabilisierten Oszillatorkreis zur Verfügung gestellt wird. Im allgemeinen spielt die Signalform des Oszillators keine Rolle, dagegen sollte die Meßfrequenz im Bereich 1 bis 75 Megahertz liegen, wobei die Außentemperaturbedingte Abweichung nicht größer als ca. ± 10 % sein sollte. Die Amplitude der Schwingung ist durch die Geometrie des Sensors begrenzt und sollte nicht oberhalb der Durchbruchspannung von Elektrodenlücke oder der Ölprobe liegen. Im vorliegenden Fall beträgt die Amplitude ca. 4,8 V.

Technische Daten des Foodoil - Sensors nach Herstellerangaben:

Bezeichnung	NI – 21 B Foodoil – Sensor
Spannung und Effekt	220 V / 12 V 400 mA
Trafo und Gleichrichter	CE – Kennzeichnung
Meßteil	12 V max 10 W
Aufwärmzeit nach Einschaltung	Etwa 6 Minuten
Meßgenauigkeit	± 0,2 Einheiten
Temperatur im Meßlokal	18 – 30 °C. Luftzug vermeiden
Temperatur im Meßkörper	49±2 °C
Aufwärmzeit für Fettproben	Etwa 40 Sekunden
Kalibrierkontrolle	Einmal pro Tag
Maße des Instrumentes	Länge ca. 290 mm Breite ca 230 mm Höhe ca. 115 mm Gewicht ca. 2,2 kg
Hersteller:	Northern Technologies International Corporation 6680 North Highway 49

	Lino Lakes, MN 55014
Vertrieb über:	Scantecno Trading Weingartenstr. 9 Postfach 371 CH-8803 Rüschlikon/ZH, Schweiz Tel. Zürich (01) 7241215 Telefax Zürich (01) 7242170
	Palas Konsult AB Kävlingevägen 25 S-22240 Lund, Schweden Tel. ++46 46 142970

In den Ergänzungen zur Betriebsanleitung:

Erwärmzeit:	Nach der Einschaltung des Instruments dauert es ca. 8-10 Minuten, bis die grüne Lampe der Testtaste aufleuchtet Danach ist es empfehlenswert, noch ca. 5-6 Min. mit dem ersten Eintropfen der Ölprobe in den Meßtiegel abzuwarten, damit der Meßtiegel ausreichend durchwärmt ist.
Erdnußfett:	Die zum Test vorgesehenen Proben müssen immer filtriert werden. Dies gilt auch für die 0-Probe, die auch unsichtbare Partikel oder Feuchtigkeit enthalten kann, welche den Meßwert beeinflussen. Die 0-Probe des Fettes zuerst vorsichtig aufwärmen, z.B. durch Erwärmung in einer Glasdose im Warmwasserbad.
Filtrierung von gebrauchtem Öl und Fett:	Es ist empfehlenswert, bei allen Probe-Entnahmen die Muster vor dem Test im FOS-Instrument zu filtern

Um die Qualitätsveränderung des Fritierfettes während des Fritierens zu beurteilen, ist der Abgleich des Gerätes mit dem frischen Fritierfett der gleichen Charge erforderlich. Um die Fritiertauglichkeit des frischen Fettes zu Untersuchen, ist der Abgleich mit einem als Zubehör erhältlichen Nullöl vorzunehmen.
Nach [Sch93] wird jedoch eine höhere Übereinstimmung zwischen dem Gehalt an polaren Anteilen und dem Foodoilsensor-Wert erreicht, wenn das Gerät vor Messung des gebrauchten Fritierfettes mit der Eichlösung „0“ des Herstellers kalibriert wird, anstatt die Differenz zwischen gebrauchtem und frischem Fett zu messen. Diese modifizierte Methode hat zusätzlich den Vorteil, daß bei Prüfung unterschiedlicher Fette nicht mehr jeweils zuvor die Messung des entsprechenden frischen Fettes erfolgen muß. Es muß lediglich eine regelmäßige Nullpunkteinstellung erfolgen.
Nach [Weg98] entspricht dielektrisch das Nullöl vom Hersteller einem Gemisch aus 13,52 ± 0,01 % Heptadecan, Art. 51580 Fluka, CH-Buchs und 86,48 ± 0,05 % Myristinisopropylester, M-8136, Digma, CH-Buchs. Neben dem Kalibrieröltyp 0,0 gibt es zur Kontrolle einen weiteren Referenzöltyp 4,0, der also einem FOS – Wert von 4,0 entspricht mit der Zusammensetzung 100 % Myristinisopropylester. Die Referenzöle lassen sich unter Lichtabschluß bei 4 °C mindestens ein Jahr lagern [Weg98].
Es gilt der folgende Zusammenhang zwischen dem polaren Anteil im Fett und dem vom Gerät angezeigten FOS – Wert (Abb. 2.5):

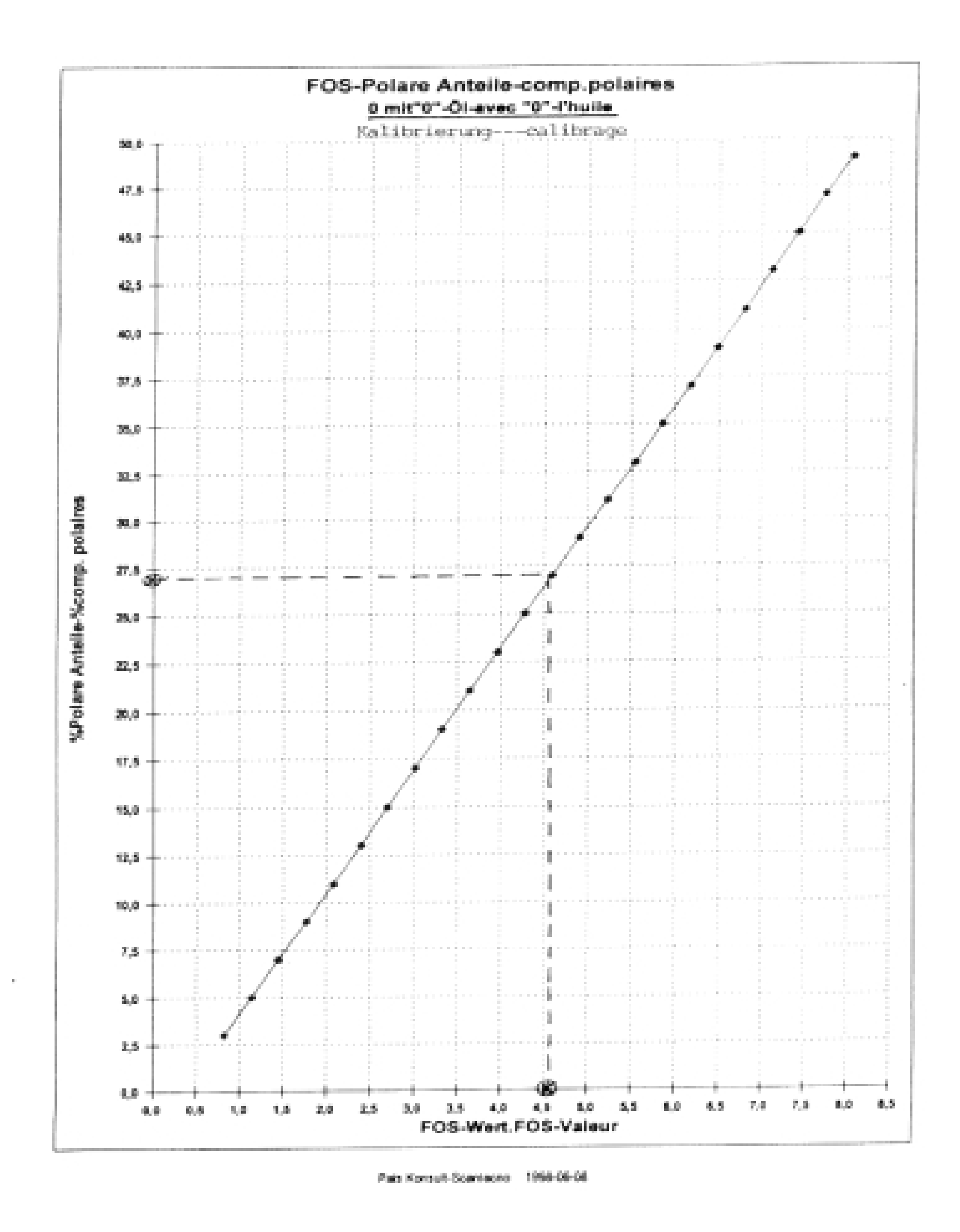


Abb. 2.5: Zusammenhang zwischen polarem Anteil und FOS – Wert nach Kalibration mit Nullöl [FOS]

Die FOS – Meßwerte sind willkürliche Einheiten. Eine FOS – Einheit entspricht in etwa 0,1 Dielektrizitätseinheiten [Weg94].

In [Sch92] wurden folgende Vorschläge (Tabelle 2.2) für die Beurteilung von gebrauchten Fritierfetten bei Untersuchungen mit dem FOS gemacht [Sch98]:

Bewertungskriterium	Subjektiver Eindruck	FOS-Wert	Polare Anteile
1	Frisch (unbenutzt)	< 2,3	< 10 %
2	Noch gut	< 3,0	< 15 %
3	Austauschen	> 3,5	> 18 %
4	Verdorben	> 4,3	> 24 %

Tabelle 2.2: Bewertungskriterien für die Beurteilung von gebrauchtem Fritierfett

Nach dem Einschalten ist der FOS nach ca. 8 – 10 Minuten (je nach Umgebungstemperatur) meßbereit (grüne LED leuchtet). Danach ist es allerdings empfehlenswert, noch ca 5 – 6 Minuten mit einer Messung zu warten, da sich erst dann eine praktisch konstante Temperatur im Meßtiegel eingestellt hat. Weiterhin ist es empfehlenswert, partikelfreie Proben zu verwenden, andernfalls sind die Proben vorher zu filtern. Dabei ist zu beachten, daß eine Probe auch „unsichtbare Partikel“, insbesondere Wasser enthalten kann. Dies kann bei sehr frischen Proben (Kondensatbildung während der Lagerung) der Fall sein oder bei Proben, die direkt bzw. kurze Zeit nach dem Fritieren entnommen wurden. Das Wasser kann durchaus noch 40 Minuten (siehe Ergebnisse) nach dem Fritieren in dem 180 °C heißen Fritierfett in Form von Mizellen (siehe Grundlagen) vorhanden sein.
Zur Durchführung einer Messung wurde mit dem beiliegenden Löffel jeweils eine kleine Probe des Fettes aus der Friteuse entnommen und auf die Meßmulde des zuvor mit Nullöl kalibrierten Foodoil – Sensors gegeben. Die Anzeige des FOS – Wertes erfolgt nach ca. 40 Sekunden bis 2 Minuten, je nach der Temperatur des eingefüllten Fettes. Schließt man Folgemessungen an, so erkennt man eine leichte Drift des FOS – Wertes, was darauf hindeutet, daß in der Meßzeit das Fett noch nicht vollständig auf 49 °C Meßtemperatur temperiert werden kann.

Gasmischanlage zur Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der Sensoren

Um die Sensoren im Labor unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen, verwendet man eine am Institut entwickelte Gasmischapparatur (Abb. 2.6) [Lin96].

Dabei handelt es sich um eine PC-gesteuerte Anlage, die es ermöglicht, den Sensoren verschiedene Gaskonzentrationen und Luftfeuchtigkeiten anzubieten.
Die Gasmischanlage besteht aus insgesamt 4 programmierbaren Massendurchflußreglern (MFC=massflowcontroller), welche die Flüsse von Prüfgas und synthetischer Luft (80% N_2 und 20% O_2) regeln.
Zwei dieser Massendurchflußregler (je 0 – 10 l/h) steuern den Strom der synthetischen Luft, wobei ein Teilstrom durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser geleitet wird.
Damit ist es möglich, durch Variation des Verhältnisses der beiden Teilströme verschiedene Feuchtigkeitswerte zwischen 5% und annähernd 95% einzustellen.
Die anderen beiden Durchflußregler (je 0 – 1,2 l/h) steuern zwei voneinander unabhängige Ströme von Prüfgasen.
Die Ströme der Prüfgase können in einem Ventilblock mit zwei Dreiwegeventilen dem Strom der synthetischen Luft zugemischt oder in einen Abzug geleitet werden. Diese Ventile sind in einen speziell konstruierten Edelstahlblock integriert, so daß sich sehr kurze Gaswege und demzufolge schnelle Gaswechselzeiten (< 1 s) ergeben.
Außerdem werden die Prüfgase erst kurz vor der Sensorkammer dem Luftstrom beigemischt.
Einen weiteren Beitrag für kurze Gaswechselzeiten liefert das Verbinden der Sensorkammer über einen kurzen Schlauch mit dem Ventilblock. Das Luftvolumen der Sensorkammer muß ebenfalls klein gehalten sein.
Die Sensorkammer, die direkt an den Ventilblock anschließt (s.u.), ist so aufgebaut, daß sie mehrere Sensoren aufnehmen kann. Sie besteht aus einem Messingblock, der paßgenaue Öffnungen für die Sensoren enthält. Für die Meßreihen in diesem Arbeitspaket wird eine Sensorkammer für 3 Halbleitersensoren verwendet
Die Massendurchflußregler werden über einen Personal Computer (PC) mit einer angeschlossenen D/A-Wandlerkarte durch eine Gleichspannung gesteuert.
Der Rechner übernimmt ebenfalls die Ansteuerung eines programmierbaren Netzteiles zur Regelung der Heizspannung für die Halbleitersensoren.
Die Aufnahme der Sensorsignale übernimmt eine schnelle Elektronik mit 12-Bit-A/D-Wandlerkarte und angeschlossenem Laptop (s.u.) oder ein digitales Scannermultimeter (Keithley 199 DMM), das die Signale über eine IEEE-Schnittstelle an den PC überträgt.
Die Steuerung der Rechner übernehmen zwei am IAP entwickelte Programme, die den Ablauf der Messungen steuern, protokollieren und auf dem jeweiligen Bildschirm grafisch darstellen.
In der Abbildung A sieht man den schematischen Aufbau der Gasmischanlage im Labor. Man erkennt die Option, die Meßdaten wahlweise über das Keithley Scannermultimeter oder über die 12-Bit-A/D-Wandlerplatine aufzunehmen.

Die oben beschriebene Gasmischanlage erlaubt es, Meßreihen mit verschiedenen Gaskonzentrationen und relativen Luftfeuchten durchzuführen. Außerdem ist es möglich, bei den Halbleitersensoren verschiedene Heizspannungen anzulegen und damit verschiedene Temperaturzyklen zu messen.

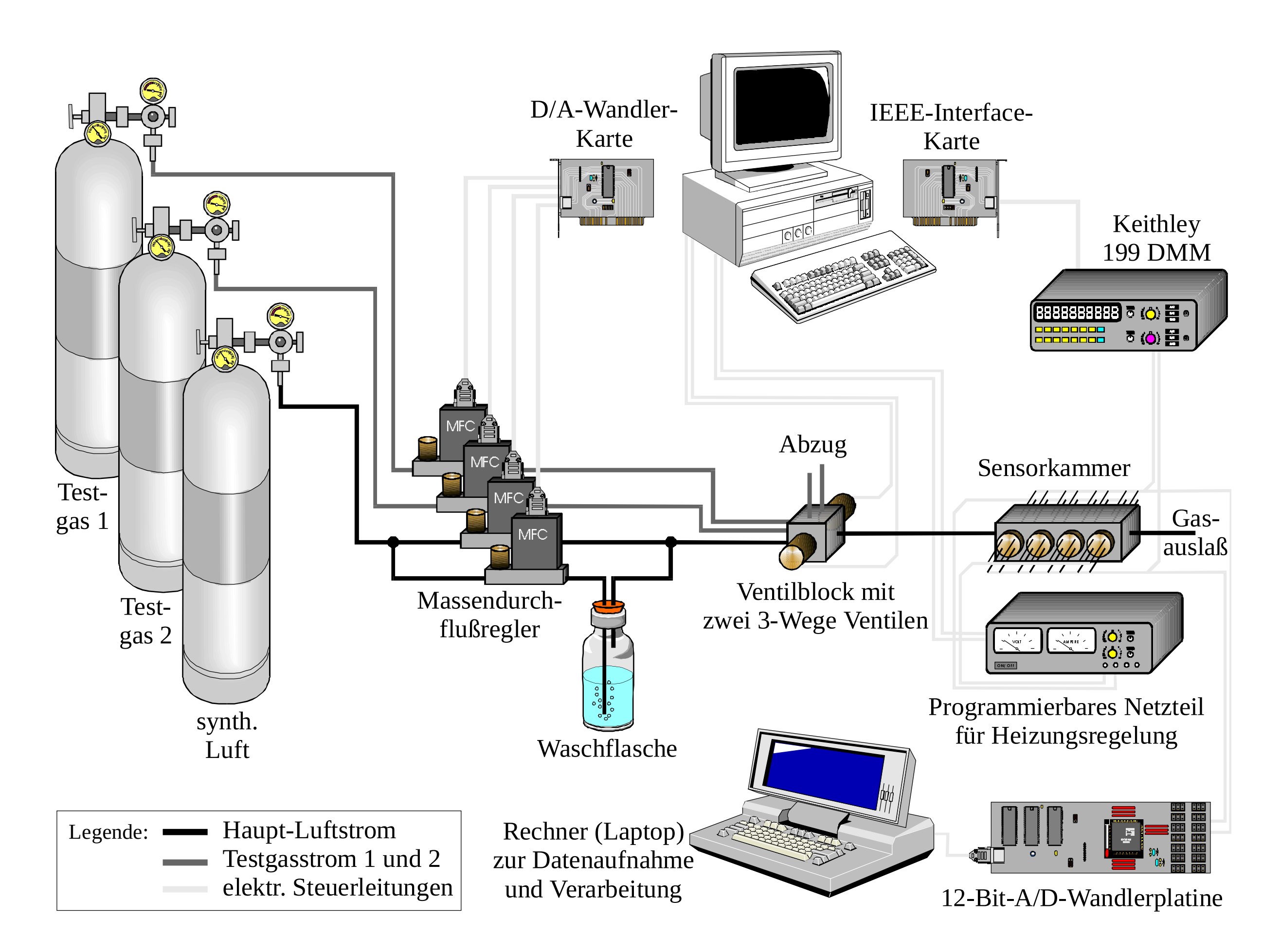


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Gasmischanlage

Das HR/GC – SOMMSA – Verfahren zur Auswahl und Charakterisierung von Gassensoren

Die Kapillargaschromatographie der Headspace-Proben wurde an einem Gaschromatographen CP-9001 der Firma Chrompack in Verbindung mit einem Purge- and Trap-System TCT/PTI4001 durchgeführt.

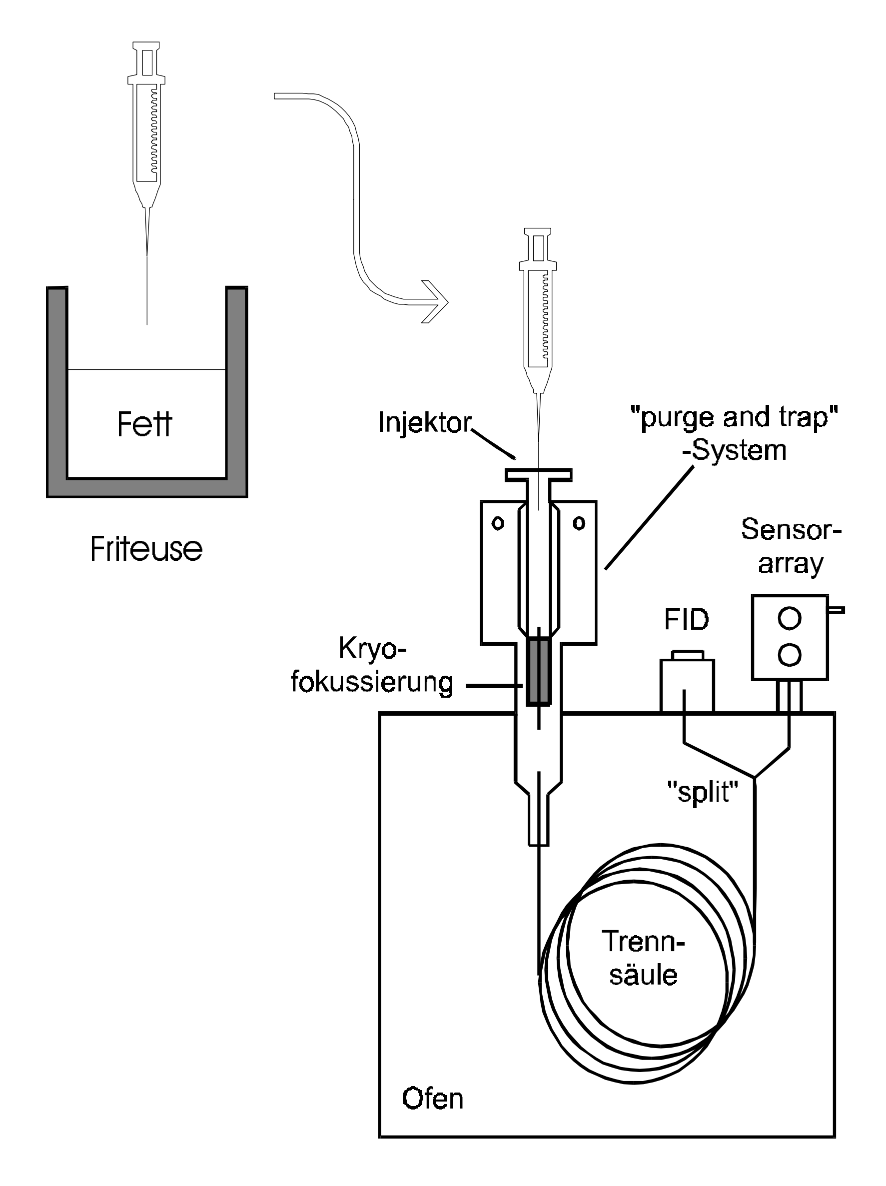


Abb. 2.7: Skizze des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Leitsubstanzen mit Hilfe des GR/GC – SOMSA - Systems

Mit einer gasdichten Spritze wird über der Fettoberfläche eine Headspace-Probe entnommen. Über einen Injektor, der mit einem Septum abgedichtet ist, gelangt die Probe dann in einen Glasliner. Dieser ist mit einer Mischung aus 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan, Hexamethyldisilazan und Pentan im Volumenverhältnis 1:1:2 desaktiviert, so daß eine Desorption der injizierten Substanzen ausgeschlossen werden kann. Vor der Injektionsphase wird der Glasliner mit einem Heliumstrom kontinuierlich gegengespült und somit verhindert, daß die Umgebungsluft samt enthaltener Spuren anderer Verbindungen durch das Injektionsseptum eintritt.

Am unteren Ende des Glasliners befindet sich eine Kryofokussierung, die mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. In dieser Trap wird die aufgegebene Probe bei –100 °C ausgefroren und aufkonzentriert. Nach erfolgter Injektion wird die Kryofokussierung in sehr kurzer Zeit auf 200 °C aufgeheizt, und die fokussierte Probe wird thermodesorbiert. Durch dieses Verfahren gelangt die gesamte Probenmenge pfropfenartig auf die Kapillartrennsäule im Inneren des Ofens, der durch flüssigen Stickstoff gekühlt werden kann.
Am Ende der Trennsäule befindet sich wiederum ein Splitter, der den Gasstrom im Volumenverhältnis 1:1 auf einen FID (Flammen-Ionisations-Detektor) und einen “Sniffing Port” aufteilt. Der FID verwendet Wasserstoff und Sauerstoff als Brenngase, Stickstoff dient als Spül- bzw. Beschleunigergas (Make-Up-Gas). Der “Sniffing Port” dient normalerweise zum Abriechen der eluierten Substanzen, kann aber bei Messungen mit einem Sensorarray auch als Ankopplungsstelle für das Gehäuse mit den Gassensoren verwendet werden (= HR/GC – SOMSA) (Abb. 2.8).



Abb. 2.8: Sensorblock auf der beheizten Detektorbasis des Gaschromatographen

Die folgende Übersicht enthält die wichtigsten Parameter von Gaschromatograph und Purge- and Trap-System:

TCT/PTI4001

Vorkühltemperatur:	-100 °C
Vorkühlzeit:	3 min
Vorspülzeit:	3 min bei 200 °C
Kühlung:	flüssiger Stickstoff
Desorptionstemperatur:	200 °C
Desorptionszeit:	8 min
Trap:	CP-sil 8cp fused silica Kapillare (40 cm × 0,53 mm)

CP-9001

Trennsäule:	CP-sil 8cp fused silica Kapillare (25 m × 0,32 mm)
Trägergas:	Helium (8 ml/min)

FID-Gase:	Wasserstoff (20 ml/min), Sauerstoff (200 ml/min)
'Make-Up'-Gas:	Stickstoff (20 ml/min)
FID:	250 °C
Heizrate:	Start: 35 °C, 2 min halten
Rampe:	5 °C/min bis auf 240 °C
	Ende: 10 min auf 240 °C halten
Probenentnahme:	
Spritze:	gasdichte Spritze, 10 ml
Menge:	5 ml Headspace

Alle Sensoren wurden mit Hilfe des vom IAP in Zusammenarbeit mit der DFA in Garching entwickelten HRGC/SOMSA System gemessen. Die Sensoren wurden mit Heizspannungen im Bereich von 2V bis 6V betrieben, was Substrattemperaturen im Bereich von ca.150°C bis 450°C entspricht.

Konstantspannungsverfahren zur Leitfähigkeitsmessung: Halbleiter-Sensorelemente weisen oftmals eine nichtohmsche Strom-Spannungskennlinie auf. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Sensoren mit interdigitaler Meßstruktur. Die beobachteten Nichtlinearitäten sind durch Schottky-Kontakte an den Metall-Halbleiter-Übergängen der Platin-Meßelektroden erklärbar. Zur Leitfähigkeitsmessung von Sensoren wird deshalb mit Konstantspannungsverfahren gemessen.
Zur Messung der Leitfähigkeit mit konstanter Spannung kann die Schaltung in Abb. 2.9 verwendet werden. Hierbei dient der Referenzwiderstand R_{ref} zur Einstellung der Verstärkung der abgebildeten Verstärkerschaltung, in der über dem Sensorelement immer die gleiche Spannung abfällt. Dabei wird durch den Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand der Strom durch den Sensor ermittelt und bei bekannter Meßspannung der Widerstand des Sensors errechnet. Der Sensorwiderstand R_s errechnet sich bei bekannter Referenzspannung U_{ref} und bekanntem Referenzwiderstand R_{ref} mit der gemessenen Spannung U_{mess} aus:

$$R_S = -\frac{U_{mess}}{U_{ref}} \cdot R_{ref}$$

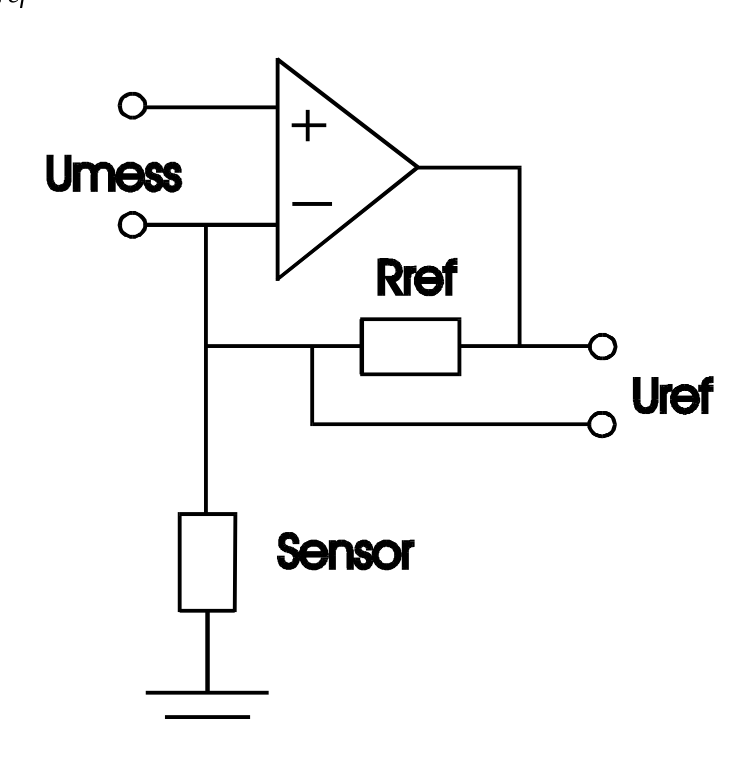


Abb. 2.9: Schaltung zur Leitfähigkeitsmessung mit konstanter Spannung

Zur Datenaufnahme dient ein 12bit A/D Wandler, mit dessen Hilfe die Meßdaten in einem PC gespeichert wurden.
Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Datenaufnahmeausrüstung befindet sich in [Sch98], [Boc97], [Lin96], [Sch94].
Eine Ausführliche Beschreibung des Gaschromatographen und des HR/GC – SOMMSA Verfahrens findet sich in [Boc97], [Hein97].

GC/MS – Messungen an den Fetten Palmin und Cremana

Zur Analyse der Leitsubstanzen wurden GC/MS-Messungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Schieberle von der DFA in Garching durchgeführt.
Es wurde ein Fett der Marke Cremana und ein Fett der Marke Palmin verwendet. Die GC – Parameter wurden wie bei den HR/GC – SOMSA – Messungen eingestellt:
GC-Säule vom Typ SE 54, Start bei 35°C, dann 2 min halten, danach mit 5°C/min auf 240°C, dort 10min halten. Es wurden 5ml vom Headspace mit der gasdichten Spritze über dem 180°C heißen Fett abgesaugt und dann in die -100°C kalte Falle gegeben. Die Desorptionszeit betrug 8min, die Temperatur 200°C.
Für jedes Fett wurde jeweils ein GC-Lauf mit elektronischer Ionisation und mit chemischer Ionisation durchgeführt.

Bestimmung des Rauchpunktes (RP) von Fritierfett

Der RP wurde analog der DGF – Einheitsmethoden C-IV 9 bestimmt, wobei sich der Versuchsaufbau an den im Staatlichen Medizinal-, Lebensmittel- und Veterinäruntersuchungsamt Mittelhessen orientiert.
Die Untersuchungen fanden in einem Gehäuse (Pappkarton) statt, welches innen mit geschwärztem Papier zur Minderung von parasitärem Streulicht ausgekleidet ist. Das zu untersuchende Fett wird in einem Becherglas auf eine Heizplatte gestellt. Ein Quecksilberthermometer dient zur Temperaturmessung. Der Bereich über dem Becherglas wird seitlich von einer 20 W Halogenlampe bestrahlt und zwar so, daß kein direktes Licht zum Betrachter fällt. Mit diesem Versuchsaufbau kann sehr gut das Streulicht, daß von aufsteigendem Rauch ausgeht, beobachtet werden und somit der Rauchpunkt des Fettes ermittelt werden.
Gleichzeitig wurde ein Rauchmelder von der Firma Hekatron über das Becherglas gehalten, um zu überprüfen, ob die subjektive Bestimmung des RP objektivierbar ist (Prinzipskizze siehe Abb. 2.10).

Funktionsweise Optischer Rauchmelder

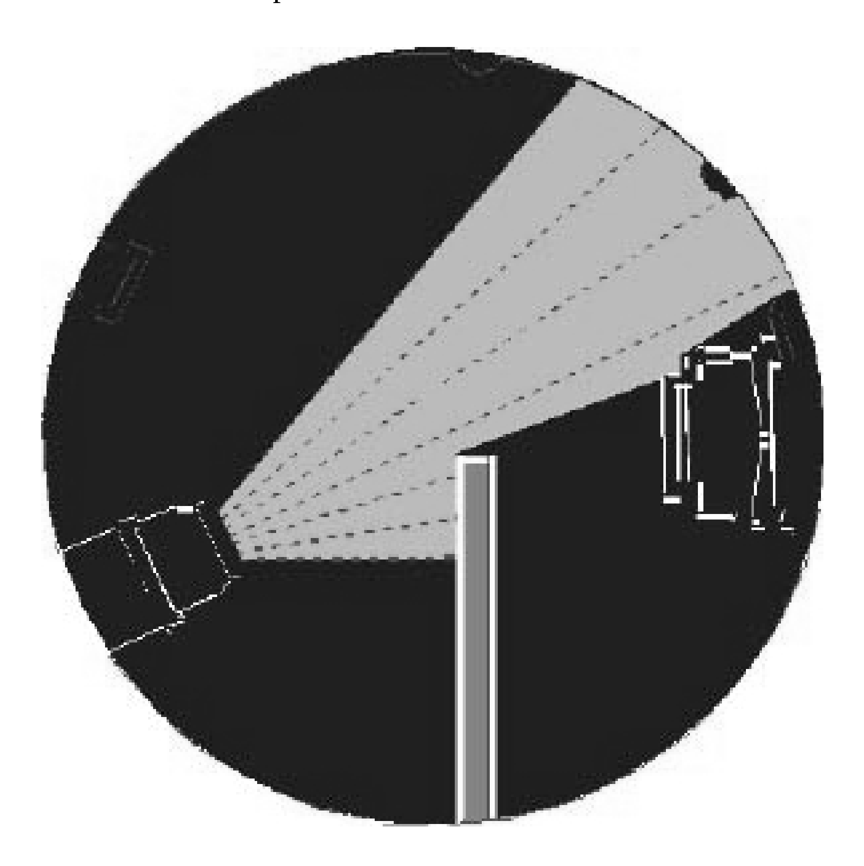


Abb. 2.10: Eine Leuchtdiode füllt die Meßkammer mit Licht. Gelangt Rauch in die Meßkammer, so wird dieses Licht reflektiert und trifft auf die Photodiode [Not]

<u>Gerätebezeichnung und Hersteller des Rauchmelders:</u>

Rauchwächter von der Firma
Hekatron GmbH
Brühlmatten 9
D-79295 Sulzburg

Technische Daten:

Typ	optischer Rauchwächter
Betriebspannung	9 V (Blockbatterie)
Ruhestrom	< 4 µA
Betriebs- Umgebungstemperatur	+5 ... 40 °C
Gewicht	114 g

Bestimmung der Viskosität des Fritierfettes

Es wurde die Falldauer einer Stahlkugel in einer mit flüssigem Fritierfett gefüllten Glasröhre bestimmt (siehe Grundlagen).

Glasröhre:
∅ außen = 8 mm
∅ innen = 6 mm
Fallstrecke (Abstand zwischen den 2 Markierungen) = 1,12 m
Stahlkugel:
Masse = 0,2613 g
∅ = 3,95 mm
Fettemperatur: 25 °C
Fettsorte: Erdnußöl

Gassensoren

Die folgende Tabellen (Tabellen yy, zz) enthalten eine Übersicht über die in den einzelnen Experimenten verwendeten Halbleiter – Gassensoren:

Sensorname	**verwendet für (laut Hersteller)**	**Hersteller**	**Verwendet für HRGC - SOMM-SA**	**Verwendet für Messungen über realem Fett**	**Ausgewählte Sensoren für ein Handgerät**
GGS 1000	Lösungsmittel	UST	x		
GGS 2000	CO	UST	x		
GGS 3330	Methan	UST	x	x	x
GGS 4000	Ammoniak	UST	x		
GGS 5330	oxidierende Gase	UST	x	x	x
GGS 7000	Lösungsmittel	UST	x		
TiO_2		IAP (Eigenpräparation)	x		
WO_3		IAP (Eigenpräparation)	x		
ZnO		IAP (Eigenpräparation)	x		
SnO_2		IAP (Eigenpräparation)	x		

Tabelle 2.3: Sensoren der Firma UST und Eigenpräparationen

TGS 2610	Propan / Butan	Figaro	x	x	x
TGS 2611	Methan	Figaro	x		
TGS 2620	org. Lösungsmittel	Figaro	x		
TGS 822	cooking control	Figaro	x	x	
SP 11	Hydrocarbonate	FIS	x	x	
SP 12	Methan	FIS	x		
SP 31	Lösungsmittel	FIS	x		
ST MW2	cooking control	FIS	x		
ST MW3	cooking control	FIS	x	x	x
AF 56	Propan, Butan	Pewatron	x	x	
AF 63	Alkohol	Pewatron	x		

Tabelle 2.4: Sensoren der Firmen Figaro, FIS und Pewatron

Fühlerkopfdesign

Sensorkopf für 7 Gassensoren zur Insitu - Messung

Der Meßaufbau enthält einen Sensorkopf, der 7 Sensoren aufnimmt, die in obiger Tabelle unter „Verwendet für Messungen über realem Fett“ beschrieben werden.
Basierend auf den Ergebnissen der HR/GC – SOMMSA – Messungen wurden alle Sensoren bei einer Heizspannung U_H von 4 V betrieben.

Die Sensoren sind während der gesamten Meßdauer in Betrieb, was einen stabilen Grundwiderstand während den Messungen gewährleistet.
Die 7 Sensoren sind in eine Aluminiumplatte (150 mm × 70 mm × 5 mm) montiert, die mit Hilfe eines Statives über die Friteuse geschwenkt werden kann (Abb. 2.11 und 2.12).

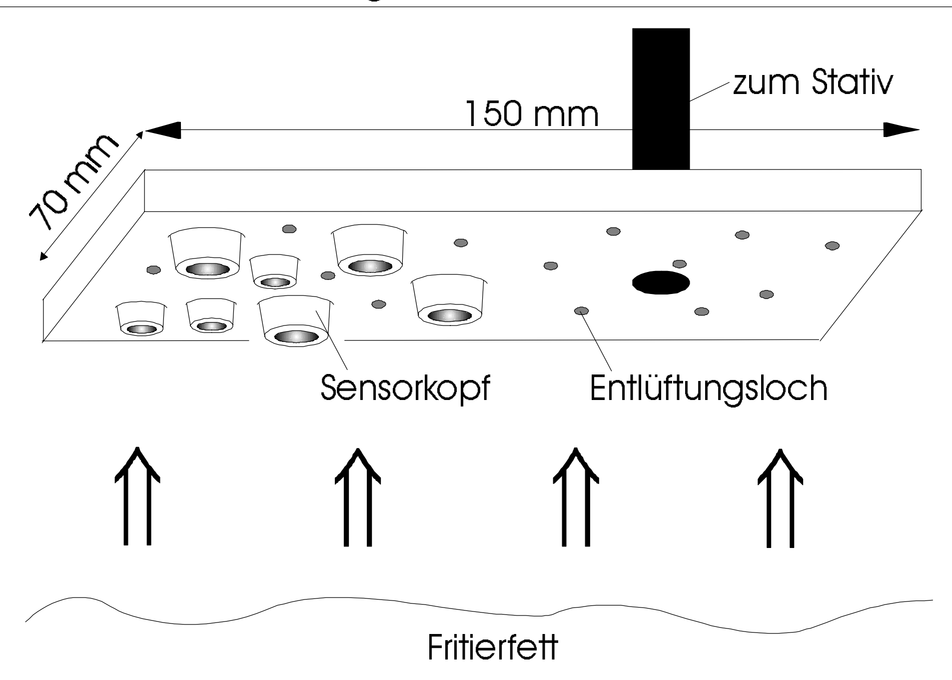


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Grundplatte des Sensorkopfes

Erste Messungen mit dieser Konstruktion zeigten, daß Vorkehrungen getroffen werden mußten, um das Signal / Rausch – Verhältnis zu verbessern. Dazu wurden an der Aluminiumplatte Bleche angebracht, so daß der gesamte Sensorkopf einen quaderförmigen Bereich umschließt. Das darin eingeschlossene Meßvolumen beträgt 150 mm × 70 mm × 43 mm = 452 ml. Hierdurch sind die Sensoren einem möglichst definierten Meßvolumen, in dem sich der Fett-Headspace befindet, ausgesetzt. Um einen Stau der Fettdämpfe unter der Kammer zu verhindern und ein rasches Abklingen der Sensoren nach der Messung zu erreichen, wurden 13 Löcher (∅ = 5 mm) in den Sensorkopfdeckel gebohrt. (Abb. 2.11 und 2.12)

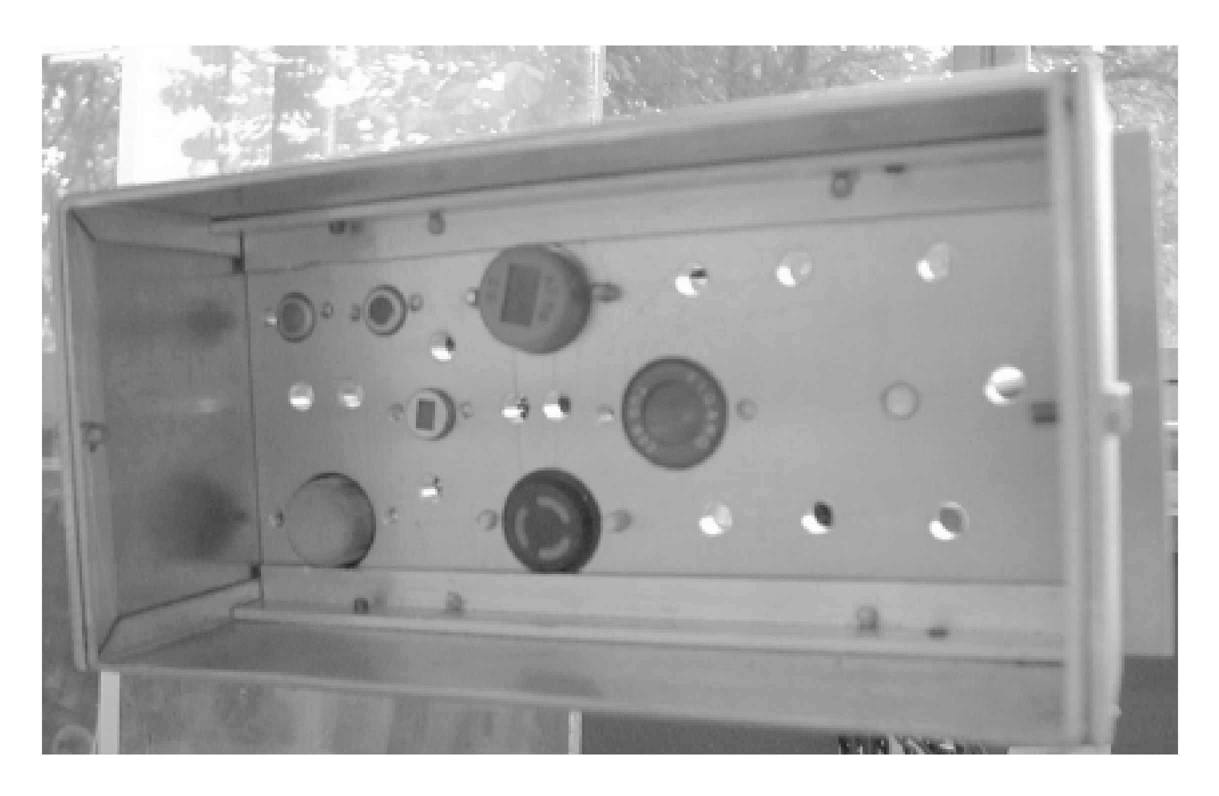


Abb. 2.12: Foto des Sensorkopfes mit seitlichen Blechen zur Bildung eines abgeschlossenen

Zusätzlich zu den 7 Sensoren werden zur Temperaturmessung die Daten eines weiteren Sensors aufgenommen. Dabei handelt es sich um einen Widerstand vom Typ Pt-100, der für die Messungen direkt unter die Fettoberfläche gebracht wird. Er dient dazu Temperaturschwankungen des Fettes in der Friteuse aufzunehmen, die einmal durch die Regelcharakteristik der Friteuse verursacht werden und zum anderen durch das Einbringen von tiefgefrorenem Fritiergut.

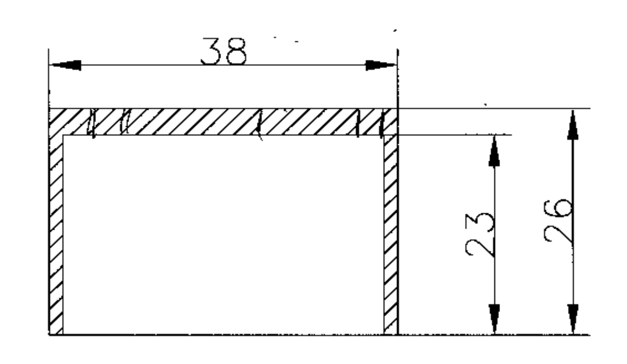
Sensorkopf für 2 bis 4 Gassensoren zur Insitu - Messung

Aus den Messungen mit dem Sensorkopf aus dem vorherigen Kapitel haben sich die Sensoren ST-MW3 (signalgebender Sensor, reagiert auf schwerflüchtige Fettoxidationsprodukte, die mit dem Fettalter zunehmen), TGS 2610 (reagiert u.a. auf Pentan, welches bei frischem Fett dominiert und mit dem Fettalter schwach abnimmt) und GGS 3000 (reagiert selektiv auf Pentan und in weitaus stärkeren Maße auf Feuchte, somit als Feuchtesensor und Ersatzsensor bei Ausfall des TGS 2610 einsetzbar) als geeignet für die Bestimmung des Verdorbenheits-grad von Fritierfett erwiesen. Für diese Sensoren wurde ein Sensorkopf konstruiert, der in seinen Dimensionen auf die Erfordernisse bei der Untersuchung des Verdorbenheitsgrades von Fritierfett angepaßt ist:

Material:	Aluminium
Sensoren:	ST-MW3 (FIS), TGS 2610 (Figaro), GGS 3330 T (UST),
	alternativ GGS 3530 (Low – Power)
Gewicht mit Sensoren:	34 g
Außendurchmesser:	∅ = 3,8 cm
Höhe außen:	2,6 cm
Höhe innen:	2,3 cm
Gewinde für Tragarm:	M5
Tragarm:	Aluminiumstab

4 Madenschrauben (M4) zur Regulierung der Durchlüftung

Abb. 2.13 zeigt eine Zeichnung und Abb. 2.14 ein Photo des Sensorkopfes



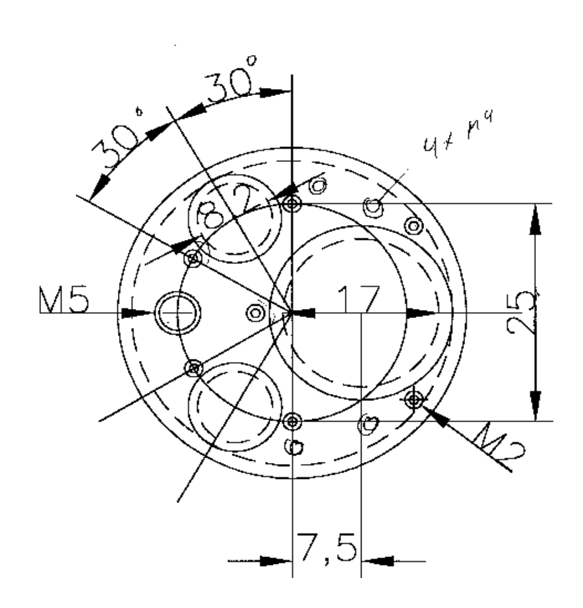


Abb. 2.13: Skizze des Insitu - Sensors



Abb. 2.14: Photo des Insitu- Sensors

Zusätzlich zum GGS 3000 wurde der GGS 3530 (Low – Power) getestet.
Aus den Messungen mit dem Pyrometer geht hervor, daß der GGS 3530 T (Low-Power) (Substratfläche: 1,5 mm × 1,5 mm) bei gleicher Substrattemperatur wie der GGS 3000 (Substratfläche: 3 mm × 3 mm) nur die halbe Leistung benötigt. Ferner ist zu beachten, daß der Low-Power-Typ zum Erreichen der gleichen Substrattemperatur eine kleinere Spannung benötigt als der GGS 3000 (siehe auch „Messungen mit dem IR – Strahlungspyrometer“ im Kapitel Ergebnisse).

„Aktiver Sensorkopf“ zur Exsitu – Messung kleiner Fetttröpchen

Der Sensorkopf besteht aus einem zylinderförmigen Messinggehäuse (∅ = 5 cm, Höhe = 5 cm) und einem verschraubbaren Bodenstück aus Kunststoff (Abb. 2.15).

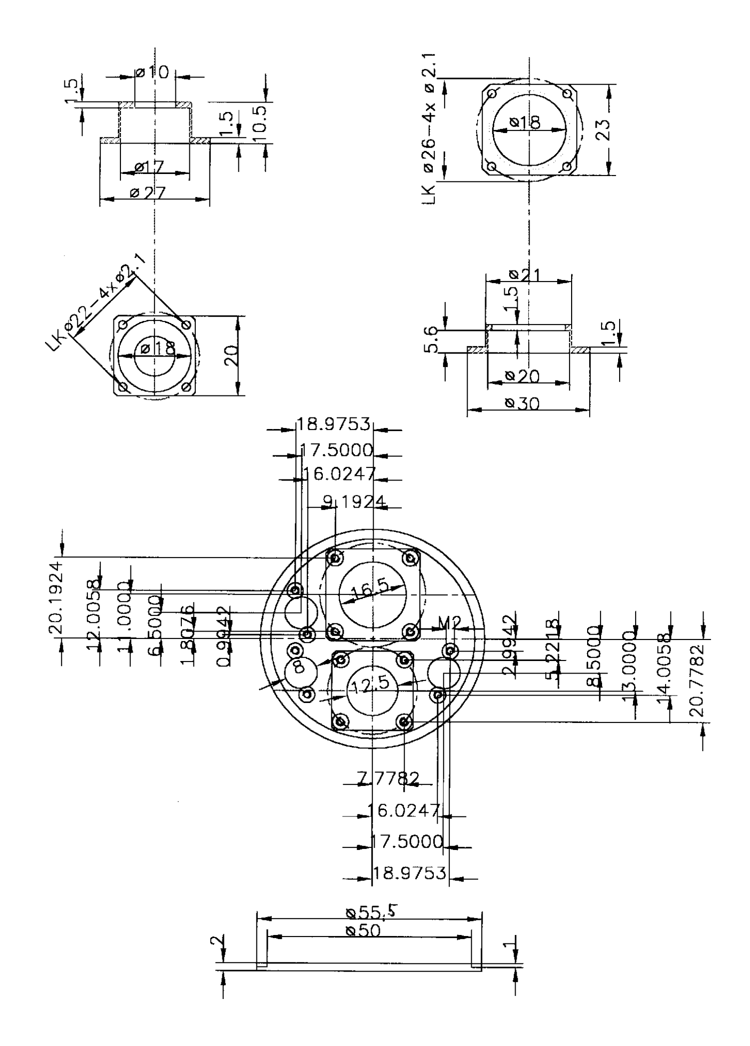


Abb. 2.15: Prinzipskizze des Exsitu - Sensors

In den Deckel sind die beiden Gassensoren ST-MW3 und UST 3000 eingelassen. Der ST-MW3 wurde nach den Ergebnissen der Messungen mit dem Insitu – Sensor (siehe Ergebnisse) und der HR/GC – SOMSA – Messungen zur Detektion der schwerflüchtigen Fettzersetzungprodukte eingesetzt, die mit dem Fettalter zunehmen. Der GGS 3000 dient der Messung von Pentan und aufgrund seiner hohen Feuchtequerempfindlichkeit (siehe Ergebnisse) der Feuchtemessung.
Auf dem Bodenstück sind zwei Anschlußklemmen mit jeweils zwei Anschlüssen montiert, die zur Befestigung und zur Herstellung des elektrischen Kontaktes des Heizelementes dienen.

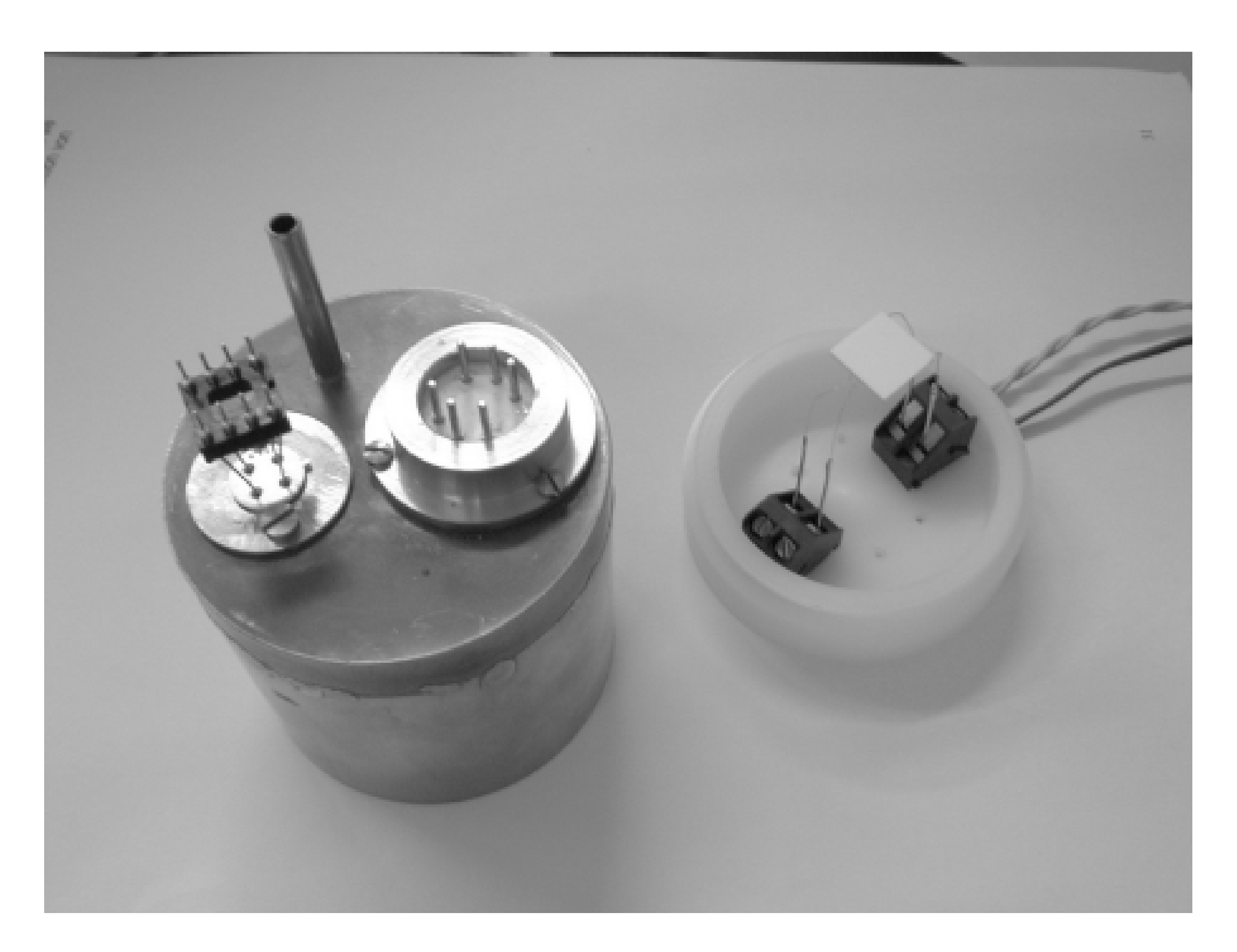


Abb. 2.16: Links: Messinggehäuse des Exsitu – Sensors mit Abzugsröhrchen und den Sensoren ST-MW3 und GGS 3000
Rechts: Bodenstück mit Heizelement

Als Heizelement wurde ein $0{,}5 \times 10 \times 10\ mm^3$ großes Al_2O_3-Keramiksubstrat (Abb. 2.16) von der Firma UST verwendet. Auf der Rückseite der Keramik befindet sich eine Pt-Heizleiterbahn sowie eine Pt-Widerstandsbahn (Pt 100) zur Temperaturbestimmung. Die Mäanderstruktur wurde dabei durch Laserschnitte hergestellt. Die Zuleitungsdrähte aus Platin zum Heizer (Länge = 2 cm, $\varnothing$ = 0,2 mm) und zur Widerstandsbahn (Länge = 2 cm, $\varnothing$ = 0,1 mm) wurden angepunktet. Der Widerstand der Pt-Heizleiterbahn beträgt bei 21°C etwa 13 Ω.

Zur Messung wird mittels Pipette eine kleine Probe des zu untersuchenden Fettes entnommen und ein Tröpfchen auf das Heizelement gegeben. Anschließend wird durch leichtes Drehen die Bodenplatte in das Sensorgehäuse eingesetzt.
In die Bodenplatte wurden 4 Löcher gebohrt, während am Deckel des Messinggehäuses ein kleines Röhrchen Messinggehäuse ($\varnothing$ = 3 mm, Höhe = 26 mm) angelötet wurde. Die Löcher dienen der Frischluftzufuhr, während das Röhrchen als kleiner Kamin (Abzug) dient.
Damit stehen die folgenden drei Möglichkeiten für den Meßbetrieb zur Verfügung:

a) Der Sensorkopf wird hermetisch abgeriegelt, indem sowohl Luftzufuhr als auch Gasabzug verschlossen (Klebeband) werden
b) Der Sensorkopf wird mit passivem Abzug betrieben, d.h. durch die Kaminwirkung wird Frischluft in das Gehäuse gesaugt, während erhitzte Fettdämpfe durch den Kamin entweichen können
c) Der Sensorkopf wird mit aktivem Abzug betrieben, d.h. mit Hilfe einer Pumpe wird die Kaminwirkung unterstützt indem der Fettdampf über den Kamin abgepumpt wird.

Um ein schnelleres Ansprechen der Sensoren zu erreichen, wurde im Verlauf der Messungen das Heizelement bis auf ca. 1 cm an die Sensoren herangebracht wird (vorher 4 cm).

Betrieben wurde das Heizelement mit einem Gleichstrom Netzteil.

Die Friteuse

Fritiert wird in einer handelsüblichen Friteuse der Firma Moulinex (Modell A 08). Die Friteuse hat eine Füllmenge von 2,2 - 2,5 l Öl (oder entsprechende Menge Fett), die ausreichend ist für 1000 g frische Pommes Frites bzw. 800 g tiefgefrorene Pommes Frites (vorgebacken). An einem regelbaren Thermostat läßt sich die Temperatur zwischen 140 °C und 190 °C einstellen. Um den Chargenbetrieb möglichst realistisch zu simulieren, wird auf die Verwendung des beiliegenden verriegelbaren Dunstfilterdeckels verzichtet.

Temperaturgang der Friteuse

Da Temperaturschwankungen einen nicht unerheblichen Einfluß auf den Dampfdruck und damit auf die Sensorsignale haben, wurde die Temperatur des Fritierfettes mit einem PT-100 Widerstand als Temperaturfühler permanent gemessen. Dazu wurde der PT-100 direkt unter die Fettoberfläche gebracht. Die Temperaturmessungen dienten in erster Linie der Untersuchung des Temperaturverhaltens in der Friteuse und damit zur Festlegung reproduzierbarer Sensor-Meßprozeduren.

Periodische Temperaturschwankungen in der Friteuse sind bedingt durch die Temperaturregelung mit einem Bimetall-Thermostat. Die Zyklusdauer beträgt ca. 7 Minuten, wenn der Temperaturregler an der Friteuse auf den Maximalwert von 190 °C eingestellt ist, wie es übrigens die Bedienungsanleitung für tiefgefrorenes Fritiergut verlangt. Da die Friteuse über eine Heiz-Kontrollampe verfügt, läßt sich die Zyklusdauer leicht bestimmen, indem man die Zeit zwischen dem zweimaligen Aufleuchten dieser Kontrollampe mißt.
Desweiteren werden erhebliche Temperaturstürze im Fritierfett durch das Einbringen von (tiefgefrorenem) Fritiergut hervorgerufen.

Die Messungen zeigen, daß die Temperatur des Fritierfettes ohne Fritiergut zwischen 174 °C und 186 °C liegt (Reglerstellung: 190 °C), d. h. die periodischen Temperaturschwankungen in der Friteuse betragen 12 °C.
Durch das Einbringen des Fritiergutes dagegen sinkt die Fettemperatur um ca. 43 °C ab, so daß kurzzeitig eine Minimaltemperatur von 130 °C auftreten kann. Fritiert wurde immer für die Dauer von 8 Minuten. Danach dauerte es noch weitere 7 Minuten, bis die Friteuse wieder ihre Normaltemperatur erreicht hatte.

Um Meßfehler durch Temperatureinflüsse weitgehend auszuschließen sowie die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wird für die Sensormessungen schließlich folgende strenge Meßprozedur eingeführt:
1. Das 2-Minuten-Zeitfenster der Sensormessungen wird so gewählt, daß das Maximum der Fettemperatur darin zu liegen kommt. Dies ist genau dann der Fall, wenn man nach dem Aufleuchten der Heiz-Kontrollampe die Sensoren über das Fett schwenkt. (Die Heizdauer beträgt pro Zyklus ca. 1 Minute.)
2. Gerechnet vom Einbringen des Fritiergutes benötigt die Friteuse 15 Minuten, um wieder ihre Normaltemperatur zu erreichen. Frühestens beim ersten Aufleuchten der Heiz-Kontrollampe nach diesen 15 Minuten wird deshalb die erste Sensormessung nach einem Fritiervorgang durchgeführt.

Das Fritierfett

Zum Fritieren wird die Friteuse jeweils mit 2 Kg “Cremana” befüllt, das in Form von 250 g schweren Blöcken im Supermarkt erhältlich ist. Es wurde das Fett “Cremana” von der Firma Walter Rau untersucht, weil man bei diesem Fett von einer sehr hohen Praxisrelevanz ausge-

hen kann. Die Firma Walter Rau ist ein europaweit operierendes Unternehmen, das nach eigenen Angaben einen Jahresumsatz von ca. 850 Mio. DM hat. Entscheidend für die Auswahl des Palmfetts “Cremana” war jedoch die Tatsache, daß es im Vergleich zu allen anderen untersuchten Fetten und Ölen die geringste Zunahme der polaren Anteile (FOS / DK) aufweist (Abb. 3.18), was für eine große thermische Stabilität und damit für gute Fritiertauglichkeit spricht.
Laut Herstellerzertifikat weißt das Fett folgende Spezifikation auf:

1. Kennzahlen	
Schmelzpunkt	37 – 39 °C
Refraktion, 40 °C	1,4575 – 1,4585
Jodzahl	50 – 55 g/100g
2. Fettsäurezusammensetzung	
Gesättigte Fettsäuren	ca. 53 %
Mehrfach ungesättigte Fettsäuren	ca. 12 %
3. Gehärtete Fette (Transfettsäuren)	negativ
4. Tierische Fette	negativ

Das Fett wurde zusätzlich vom Institut für Qualitätssicherung und –prüfung im Lebensmittelhandel GmbH (IQS, Oberaltenallee 16, 22081 Hamburg) untersucht. Der *Untersuchungsbefund* vom 26.4.2000 ergab folgendes Ergebnis:

Bezeichnung der Probe:	Reines ungehärtetes Pflanzenfett
Probennummer:	000308/01
Probeneingang:	06.03.00
Probenherkunft:	per Post von Herrn Becker, Universität Gießen
Untersuchungsbeginn:	22.03.00
Verpackung:	eingewickelt in beschichtetes, farbig bedrucktes Papier
Lieferumfang:	1 Packung
Deklaration:	Cramana Feine Küche Reines ungehärtetes Pflanzenfett Für bekömmliches Braten, leichtes Fritieren und leckeres Fondue 4 Päckchen à 250 g = 1 kg Walter Rau Lebensmittelwerke GmbH & Co. KG, 49171 Hilter
Loskennzeichnung:	(Stempel auf der Rückseite) 10.04.00 A
MHD:	10.04.00
Säurezahl (mg KOH/G): (Amtl. Best. Methode § 35 LMBG L 13.00-5)	0,51
Peroxidzahl nach Wheeler (0,125 mmol O_2 / kg): (Amtl. Best. Methode § 35 LMBG L 13.00-6)	7,9

Fettsäurezusammensetzung (g/100g bezogen auf Gesamtfettsäuren):

(GLC – Analyse der Fettsäuremethylester)

Gesättigte Fettsäuren:	54,0
Einfach ungesättigte Fettsäuren:	36,6
Mehrfach ungesättigte Fettsäuren:	8,6

Laurinsäure	(C12:0):	0,3
Myristinsäure	(C14:0):	0,9
Palmitinsäure	(C16:0):	46,9
Palmitoleinsäure	(C16:1):	0,1
Stearinsäure	(C18:0):	5,5
Ölsäure	(C18:1 cis 9):	36,5
Linolsäure	(C18:2):	8,6
Archinsäure	(C20:0):	0,3
Eicosensäure	(C20:1):	0,1
Behensäure	(C22:0):	0,2

Trans – Fettsäuren Gesamt:	0,8

C18:1 trans 7:	< 0,1
C18:1 trans 9:	< 0,1
C18:1 trans 11:	< 0,1
C18:2 cis 9, trans 12:	0,4
C18:2 trans 9, cis 12:	0,4
C18:2 trans 9, trans 12:	< 0,1
C18:3 cis 9, trans 12, trans 15:	< 0,1
C18:3 trans 9, cis 12, trans 15:	< 0,1
C18:3 cis 9, cis 12, trans 15:	< 0,1
C18:3 cis 9, trans 12, cis 15	< 0,1
C18:3 trans 9, cis 12, cis 15	< 0,1
C18:3 trans 9, trans 12, trans 15	< 0,1

Das Fritiergut

Pommes Frites

Bei den Fritiermessungen wurden vorgebackene und tiefgefrorene Pommes Frites der folgenden Marken bzw. Hersteller verwendet:

- agrar frost, Germany, 10 mm Schnitt, vorgebacken, tiefgefroren, 2,5 Kg, Zutaten: Kartoffeln, gehärtetes Pflanzenfett, RS Markenvertrieb GmbH & Co. KG, Vertriebsbereich Agrarfrost, Aldrup D - 27793 Wildeshausen
- agrar frost, Normalschnitt, (Rest wie oben)
- Mc Cain, Foodservice, Julienne Frites, 6/6 mm - ¼”, Pommes Allumettes, Zutaten: Kartoffel, pflanzliches Öl

Da die Kartoffelsorten nicht angegeben sind, kann somit auch der Einfluß des Stärkeanteils nicht abgeschätzt werden. Verschiedene Kartoffelsorten unterscheiden sich in ihrem Stärkegehalt, und nur die wenigsten Kartoffelsorten eignen sich zum Fritieren (nach Angaben von Herrn Brose, Küchenchef der Neuen Mensa in Gießen [Bro98]). Die Kartoffelstärke verursacht eine Satzbildung am Friteusenboden, die die Fettalterung beschleunigt, je nachdem, wie hoch der Stärkegehalt der verwendeten Pommes Frites ist.

Als wichtigste Information aus den Herstellerangaben ist jedoch die Tatsache anzusehen, daß die Pommes Frites in pflanzlichem Öl vorgebacken wurden. Dies ist typisch für tiefgefrorene Pommes Frites, die man im Supermarkt erhält.
Es ist also zu beachten, daß neben der Kartoffelstärke sowohl das Wasser, das mit den tiefgefrorenen Pommes Frites in die Friteuse eingebracht wird, als auch das Pflanzenfett, in dem die Pommes Frites vorgebacken wurden, einen Einfluß auf die Fettalterung haben können.
Weiteres Fritiergut:
Panierte Fisch – und Hähnchenstäbchen aus dem Kühlregal

Automatischer Meßplatz – Meßroboter für Langzeitmessungen mit dem Insitu - Sensor

Um die Messungen über realem Fett in der Friteuse zu rationalisieren und um Dauermessungen durchführen zu können, die deutlich über 10 Stunden hinaus gehen, wurde ein Meßroboter von der Firma Testo verwendet (Abb. 2.17).

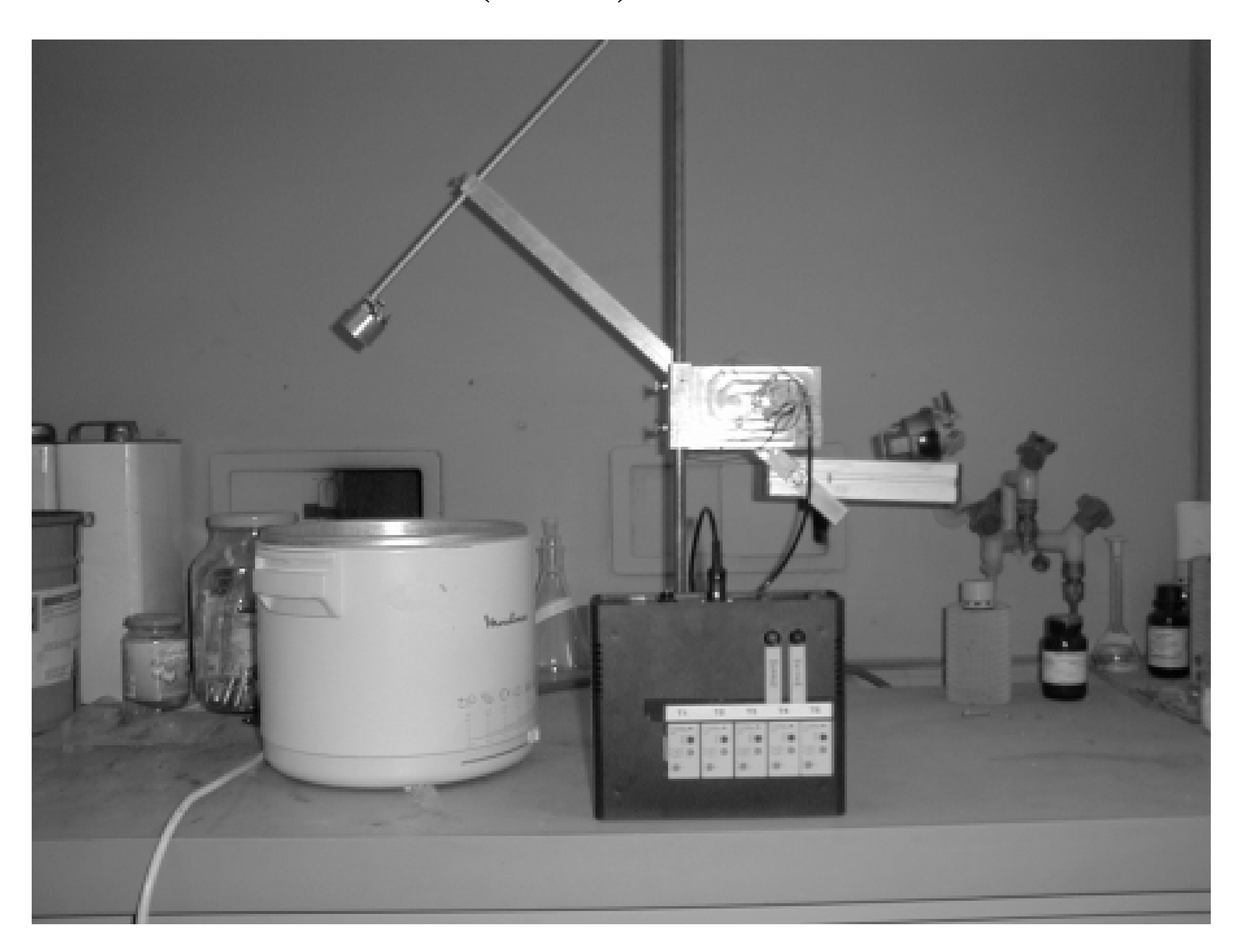


Abb. 2.17: Meßroboter mit Ansteuerelektonik, Insitu – Fühler und Friteuse

Die Ansteuerelektronik, die 5 Timer enthält bietet die folgenden Möglichkeiten:

- Über einen timer und ein entsprechendes Relais kann die Heizdauer der Sensoren gesteuert werden
- Es ist die Dauer einer Messung einstellbar (z.B. eine Minute)
- Es kann die Dauer zwischen zwei Messungen variiert werden (z.B. 30 Minuten Pause zwischen zwei Messungen)

Demonstrator zur Bestimmung des Grades der Verdorbenheit von gebrauchten Fritierfetten mit Hilfe des Insitu - Sensors

Um vor Ort die Qualität von Fritierfetten zu untersuchen, wurde ein Demonstrator entwickelt, der Messungen mit dem Insitu – Sensor erlaubt. Die Hardware des Demonstrators (Abb. 2.18) umfaßt ein Netzteil, drei pulsweitenmodulierte (PWM) Heizungsregelungen zum Betrieb von drei Halbleitergassensoren bei konstanter Temperatur des Sensorsubstrats und drei Elektroniken zum Auslesen der sensitiven Schichten der Gassensoren mittels Konstantspannungs – Meßverfahren (siehe Kapitel „Das HR/GC – SOMSA – Verfahren zur Auswahl und Charakterisierung von Gassensoren“). An den Demonstrator kann der Insitu – Fühler angeschlossen werden. Dieser enthält einen Pt 100 zur Temperaturmessung, den Halbleitergassensor ST-MW3 zur Bestimmung der Konzentration der schwerflüchtigen Zersetzungsprodukte des Fritierfettes und einen Feuchtesensor (z.B. den GGS 3000 oder den GGS 3530 Low – Power oder den SP-MW1 (Cooking – Control Sensor von FIS für Feuchtemessung)). Zusätzlich kann noch der TGS 2610 eingesetzt werden, der zur Bestimmung der leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte des Fritierfettes dient. Es ergeben sich somit zwei Gerätevarianten, ein Standardgerät (low cost) für den Gastronomen bzw. Betreiber eines Gemeinschaftsverpflegungsbetriebs und ein Profigerät z.B. für den Lebensmittelkontrolleur, die im folgenden kurz beschrieben werden:

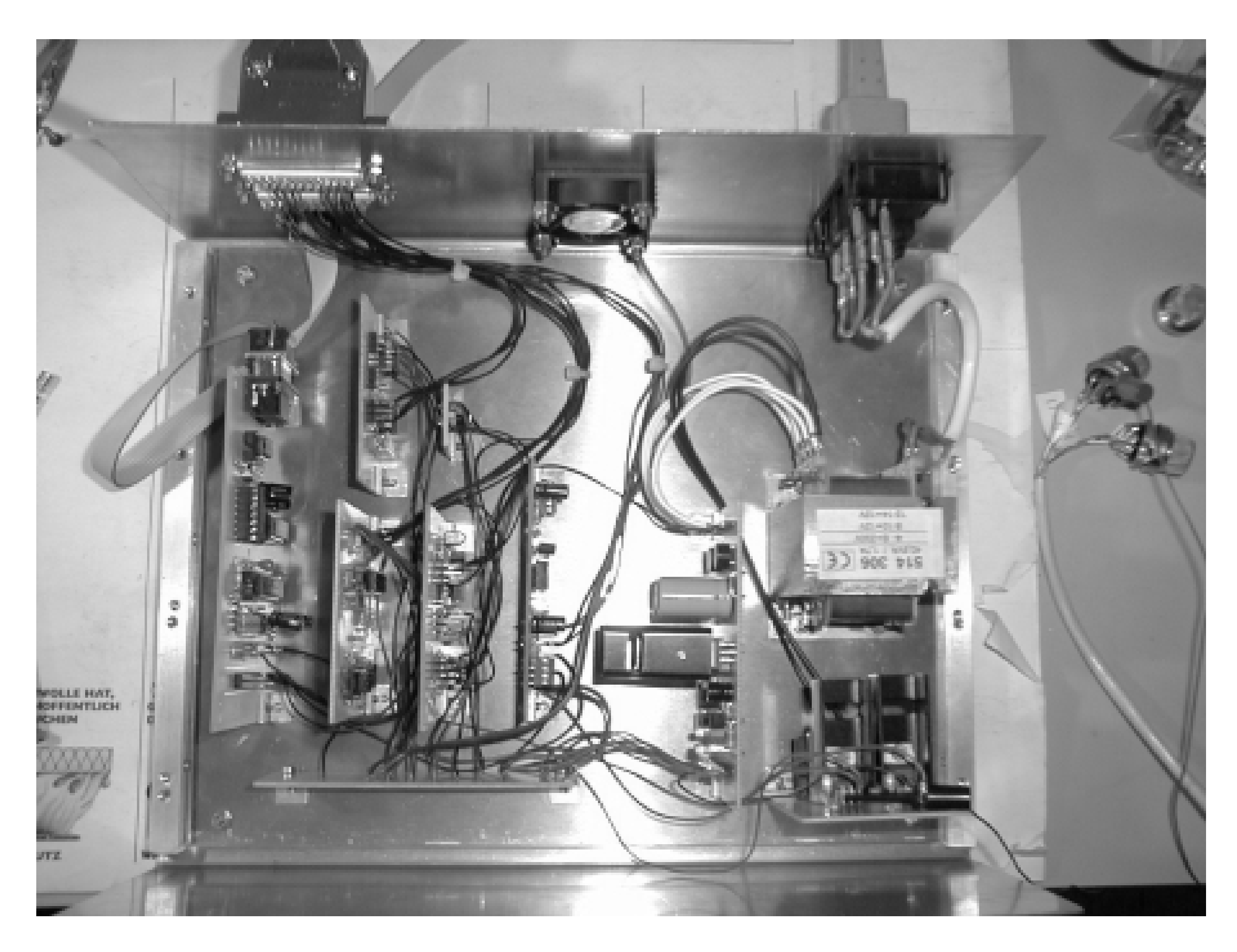


Abb. 2.18: Innenansicht des Demonstrators. Detaillierte Schaltbilder finden sich in [Wel00]

Standardgerät für den Gastronomen:

Techn. Daten:

Sensoren:
- ST-MW3 (FIS) bei U_H = 4 V entspr. 0,4 W Leistungsaufnahme
- Pt 100

Gesicherter Meßbereich:	FOS 1,5 – 3,8 entspr. **7,5 % – 23 % polarer Anteil** entspr. 0 % - 110 % sensorische Verdorbenheit, wobei 100 % bedeutet, daß das Fett geruchlich verdorben ist und umgehend auszutauschen ist
Meßgenauigkeit:	rel. Fehler bei nicht nachkalibrierten Sensoren: **< 10 % v.Mw.**
Einschaltzeit:	**10 Minuten**: rel. Abw. v. Ew. d. rel. Peakhöhe mit Extrapol.: 4 % **5 Minuten**: rel. Abw. v. Ew. d. rel. Peakhöhe mit Extrapol.: 18 %
Verweildauer über dem Fett:	**1 Minute**
Mindestwartezeit zwischen 2 Messungen:	**2 Minuten**: 99 % v. Ew. wird erreicht

Funktionsprinzip:

Der Gassensor *ST-MW3* mißt die *Konzentration schwerflüchtiger Substanzen*, die vom Fettalter des gebrauchten Fritierfettes abhängt. Reproduzierbare Ergebnisse ergeben sich, wenn man die *relativen* Signaländerungen des ST-MW3 nach *einer Minute Meßdauer* über dem heißen Fett als Maß für die Fettqualität betrachtet. Als *Fußpunkt*, auf den normiert wird, wird ein nach dem Einlaufen der Sensoren extrapolierter Punkt gewählt und solange beibehalten, solange das Gerät eingeschaltet ist. Ein Reset des Gerätes in Abwesenheit von Fettdämpfen ist daher nicht notwendig. Der Pt 100 Thermoresistor dient der Bestimmung der *Fettemperatur* an der Oberfläche. Damit wird die Bestimmung der Fettqualität bei unterschiedlichen Fettemperaturen möglich, da das Signal des Pt 100 zur Korrektur des fettemperaturabhängigen Signals des ST-MW3 dient. Ferner erfolgt der Auto – Start des Gerätes über eine Temperaturflanke, die der Pt 100 beim Eintauchen in das heiße Fett registriert. Die Signale des ST-MW3 hängen praktisch linear mit der Fettemperatur zusammen.

Bem.: Um einen Einfluß von eventuell im Fett enthaltener Restfeuchte auszuschließen, sollte eine Messung frühestens 20 Minuten nach dem Fritieren erfolgen (BAL). Danach beträgt die relative Abweichung des Signals des ST-MW3 von der Kennlinie ohne Feuchte noch ca. 11 %.

Profigerät für den Lebensmittelkontrolleur:

Techn. Daten:
Sensoren:
- ST-MW3 (FIS) bei U_H = 4 V entspr. 0,4 W Leistungsaufnahme
- TGS 2610 (Figaro) bei U_H = 4 V entspr. 0,16 W Leistungsaufnahme
- GGS 3530 T (Low-Power) bei U_H = 4 V entspr. 0,56 W Leistungsaufnahme (alternativ zum GGS 3530 T: SP-MW1 bei U_H = 5 V (U_H = 4 V noch nicht untersucht) entspr. 0,37 W Leistungsaufnahme)
- Pt 100

Gesicherter Meßbereich:	FOS 1,5 – 3,8 entspr. **7,5 % – 23 % polarer Anteil** entspr. 0 % - 110 % sensorische Verdorbenheit, wobei 100 % bedeutet, daß das Fett geruchlich verdorben ist und umgehend auszutauschen ist Bem.: aufgrund der Viskositätskorrektur (TGS 2610) ist eine Ausdehnung des Meßbereiches möglich
Meßgenauigkeit:	rel. Fehler bei nicht nachkalibrierten Sensoren: **< 10 % v.Mw.**
Einschaltzeit:	**10 Minuten**: rel. Abw. v. Ew. d. rel. Peakhöhe mit Extrapol.: 4 % **5 Minuten**: rel. Abw. v. Ew. d. rel. Peakhöhe mit Extrapol.: 18 %
Verweildauer über dem Fett:	**1 Minute**
Mindestwartezeit zwischen 2 Messungen:	**3 Minuten**: 95 % v. Ew. wird erreicht

Funktionsprinzip:
Der Gassensor *ST-MW3* mißt die *Konzentration schwerflüchtiger Substanzen*, die vom Fettalter des gebrauchten Fritierfettes abhängt. Der Gassensor *TGS 2610* mißt *die Konzentration leichtflüchtiger Substanzen*, die praktisch vom Fettalter unabhängig sind bzw. geringfügig mit dem Fettalter abnehmen. Aus der Verhältnisbildung der absoluten Signaländerungen von ST-MW3 und TGS 2610 (ggf. aufwendigeres Kompensationsverfahren unter Einbeziehung des GGS 3530 T) erhält man eine *von der Fettviskosität unabhängige Meßgröße*, die ein Maß für die Fettqualität darstellt. Da insbesondere der TGS 2610 auf etwaige Restfeuchte im Fett reagiert, enthält der Sensorkopf den Gassensor *GGS 3530 T*, der als Feuchtesensor zur *Feuchtekorrektur* dient. Damit ist eine Messung direkt nach dem Fritieren unabhängig von der im Fett enthaltenen Restfeuchte möglich. Der Pt 100 Thermoresistor dient der Bestimmung der Fettemperatur an der Oberfläche. Damit wird die Bestimmung der Fettqualität bei unterschiedlichen Fettemperaturen möglich, da das Signal des Pt 100 zur Korrektur des fettemperaturabhängigen Signals des ST-MW3 dient. Die Signale der Gassensoren hängen praktisch linear mit der Fettemperatur zusammen.

Anmerkung:

Die Funktionstüchtigkeit des Insitu – Sensors wurde an den Fetten Cremana und Biskin (Lukull) untersucht. Nach den Ergebnissen der GC - Messungen sollte die Übertragbarkeit auf andere Fette und Öle jederzeit möglich sein.

Eine detaillierte Beschreibung der Hard – und Software des Demonstrators befindet sich in [Wel00].

Präparatives

Es werden hier die 7 in die engere Wahl (siehe Tabelle 2.3 und 2.4) gefallenen Sensoren beschrieben. Für die restlichen kommerziellen Sensoren sei auf die Datenblätter der Hersteller verwiesen. Für die Eigenpräparationen sei auf die Diplomarbeiten von [Boc97] und [Hah97] verwiesen.
Bei den untersuchten Sensoren handelt es sich um sechs kommerzielle halbleitende Dickschicht-Metalldioxidsensoren (SnO_2) und um einen Dickfilm-Übergangsmetalloxidsensor, die mit Hilfe einer Substratheizung temperiert werden. Die verwendeten Sensortypen unterscheiden sich in ihrem Aufbau und in der Präparation der sensitiven Schicht, was unterschiedliche Empfindlichkeiten und Querempfindlichkeiten auf die zu detektierenden Gase zur Folge hat. Die Hersteller geben allgemein keine Auskunft über die genaue Zusammensetzung des gasempfindlichen Elementes.

Sensoren GGS 3000 und GGS 5330 (5000) von UST

Bei den „Geraberger Gassensoren" GGS 3000 und GGS 5330 handelt es sich um kommerzielle SnO_2-Dickschichtsensoren der Firma Umweltsensortechnik GmbH (UST).
Sie bestehen aus einem Al_2O_3-Trägersubstrat (Keramik) mit je einer strukturierten Platinschicht auf der Vorder- und Rückseite. Abb. 1.11 (s.o.) zeigt schematisch den Aufbau dieser Sensoren.

Die strukturierte Platinschicht auf der Rückseite des Substrates dient gleichzeitig als Heizer und Temperatursensor. Das hat zum Vorteil, daß die Heizung für die Anwendungen der GGS geregelt betrieben werden kann, indem der Widerstand konstant gehalten wird.
Auf der Vorderseite des Substrates sind Pt-Elektroden, in Form einer Interdigitalstruktur, aufgebracht. Als Interdigitalstruktur bezeichnet man hier zwei ineinander verzahnte Pt-Elektroden. Die Elektroden haben ein Längen-zu-Breiten-Verhältnis von ca. 44 (Länge der Elektroden: 2,2 mm, Abstand zwischen zwei Elektroden: 50 µm) und sind 1 µm hoch. Die Breite der Elektroden beträgt 60 µm [Bel 96].
Oberhalb der Platinelektroden befindet sich schließlich die eigentliche sensitive Schicht aus Zinndioxid (SnO_2), die im Siebdruckverfahren auf die Interdigitalstruktur gebracht wird. Sie enthält häufig Edelmetallzusätze, wodurch sich ihre Zusammensetzung, abhängig vom Sensortyp, unterscheidet.

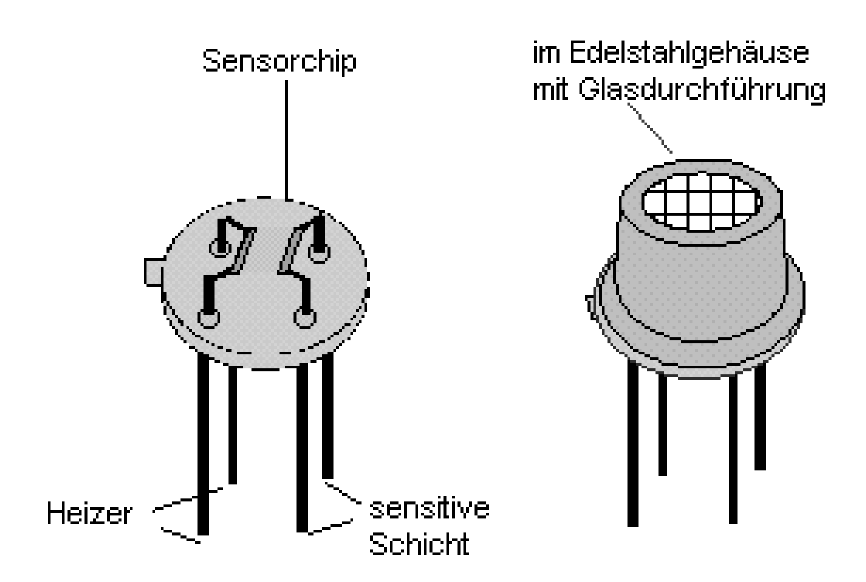


Abb. 2.19: Standardform des Geraberger Gassensors-GGS [Ust 98] Links im Bild sieht man einen Sensor ohne Schutzkappe, rechts einen Sensor mit aufgesetzter Schutzkappe.

Die verwendeten Sensoren befinden sich auf einem TO-39 Standardsockel [Ust 98]. Die Elektroden der sensitiven Schicht und der Heizbahn sind durch Platindrähte mit dem Gehäuse verbunden [The 98]. Die zeigt die Zeichnung eines UST-Sensors.

Sensoren ST-MW 3 und SP-11 von FIS

Bei den Sensoren ST-MW 3 und SP-11 handelt es sich um kommerzielle SnO_2-Dickschichtsensoren der Firma FIS Inc., Japan.

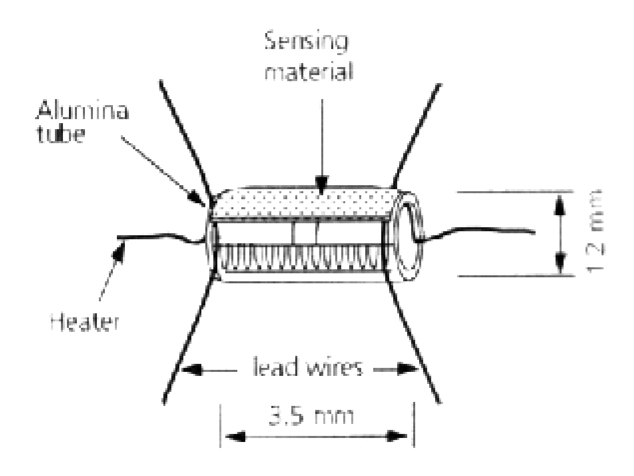


Abb. 2.20: Sensorelement des ST-MW 3 der Firma FIS [Fis] (Skizze)



Abb. 2.21: Sensorelement des ST-MW 3 der Firma FIS [Fis] (Foto). Zur Bestimmung der Substrattemperatur mittels Pyrometer wurde das Metallgehäuse geöffnet

Die Abb. 2.20 und 2.21 zeigen das Sensorelement des ST-MW3, das aus einem keramischen (Al_2O_3) Hohlzylinder besteht, auf dem zwei Gold-Elektroden aufgebracht sind und sich eine SnO_2-Sinterschicht mit Zugabe eines Edelmetallkatalysators befindet. Im Hohlzylinder befindet sich ein Heizfilament aus einer Fe-Cr-Metallegierung. Es gibt keine direkte Verbindung zwischen Heizung und Substrat. Aus diesem Grund ist keine direkte Temperaturbestimmung des Sensorelementes über die Leitfähigkeit der Heizbahn möglich. Das Sensorelement ist auf einem Keramiksockel befestigt und von einem Schutzgitter aus rostfreiem Stahl umgeben, der als Flammschutz dient und den Einfluß von Luftströmungen reduziert (Abb. 2.21 und 2.22).

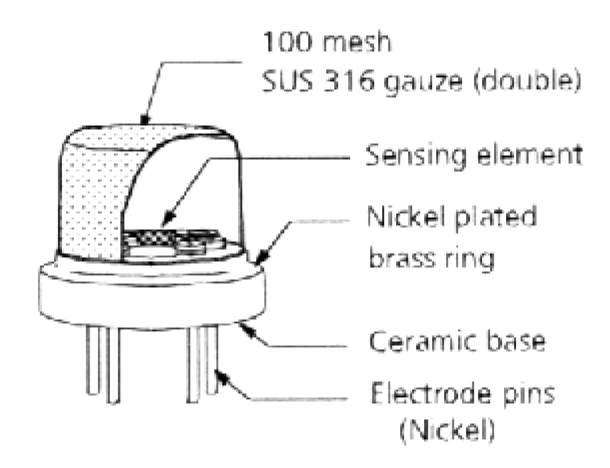


Abb. 2.22: Metallgehäuse des ST-MW3 [Fis]

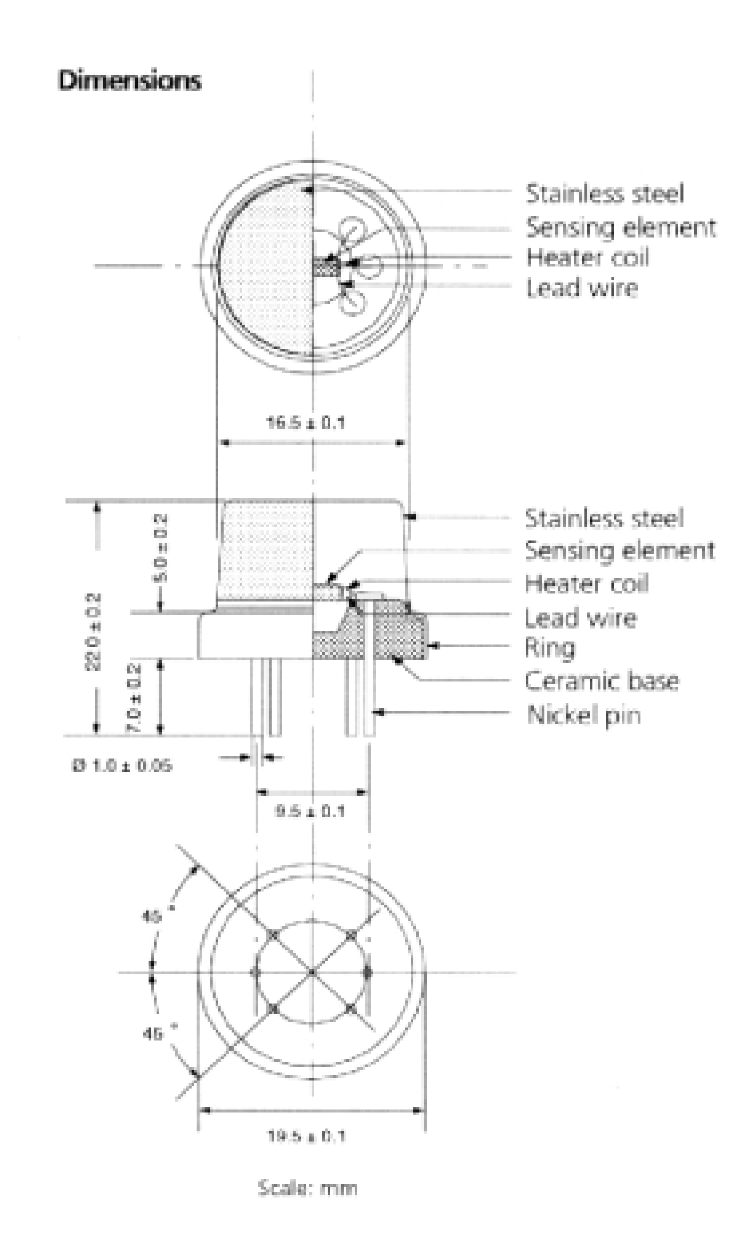


Abb. 2.23: Abmessungen des ST-MW3

Die ST-MW Serie wurde ursprünglich entwickelt, um Kochvorgänge in Mikrowellen Herden bzw. elektrischen Backöfen zu überwachen. Sensoren dieser Serie können bis zu einer maximalen Umgebungstemperatur von 400 °C eingesetzt werden.
Das Sensorelement des SP-11 besteht aus einem 0,3 mm dünnen Al_2O_3-Trägersubstrat (2 mm x 2 mm), auf deren Oberseite Gold-Elektroden aufgedruckt sind. Das Metalloxid SnO_2 wird als Dickschicht im Siebdruckverfahren auf die Elektroden aufgebracht. Auf der Rückseite des Substrates ist ein Dickschicht-Heizer aus RuO_2 aufgedruckt. Das Sensorelement des SP-11 ist in einem Nylon-66-Gehäuse fixiert. [Fis]

Sensor AF-56 von Pewatron

Bei dem Sensor AF-56 handelt es sich um einen kommerziellen Dickfilm-Gassensor der Firma Pewatron AG, Schweiz. Das gasempfindliche Element besteht aus einem Übergangsmetalloxid.
Dickfilm-Gassensoren unterscheiden sich in ihrer Herstellungsweise grundlegend von der herkömmlicher Gassensoren, bezeichnet als Sintertypen. Ein gasempfindliches Element wird so auf eine Keramikfläche gebrannt, daß es von einem Paar Elektroden eingeschlossen wird. Die Außenseite des gasempfindlichen Bauteils ist von einem Schutzfilm aus poröser Keramik umgeben, zur verbesserten Haftung und zum Schutz gegen flüchtige Gase und Luftpartikel. Alle diese Bauteile werden mit Hilfe des Dickfilm-Druckverfahrens hergestellt und sind miteinander verschweißt.
Das gasempfindliche Element ist über den Keramiksockel mit einem Platin-Heizer verbunden, der dieses auf die vorgesehene Temperatur erhitzt.
Dieses Sensorelement ist in ein Nylon-66-Gehäuse integriert, welches ein Fenster mit einem doppelten (100-Mesh) Edelstahlnetz als Flammschutz besitzt. [Pew 98]

Sensoren TGS 2610 und TGS 822 von Figaro

Bei den Sensoren TGS 2610 und TGS 822 handelt es sich um kommerzielle SnO_2-Dickschichtsensoren der Firma Figaro Engineering Inc., Japan.
Das Sensorelement des TGS 2610 besteht aus einem 1.5 mm × 1.5 mm-Substrat-Plättchen, auf deren Oberseite eine SnO_2-Dickschicht im Siebdruckverfahren aufgedruckt ist. Unter dem Sensormaterial ist die Elektrode aufgebracht. Die Sensorheizbahn ist auf der Rückseite des Substrates aufgedruckt.

Der Aufbau des Sensorelementes des TGS 822 entspricht dem des Sensors ST-MW 3 von FIS. Der Hersteller macht jedoch keine Angaben über das Material des Heizelementes. [Fig] gibt stattdessen für eine typischen Heizspannung von 5 V eine Temperatur des Sensorelementes von an, die bei ca. 240 °C liegt. Das Sensorelement ist in einem Nylon-66-Gehäuse untergebracht. [Fig]

Meßablauf

Ermittlung von Leitsubstanzen für die Fettalterung

Es wurde die Qualitätsveränderung verschiedener Fette und Öle bei thermischer Belastung untersucht. Dazu wurden jeweils 25 g eines Fettes bzw. 30 ml eines Öls in einem Erlenmeyerkolben in einem Trockenofen bei 180 °C thermisch belastet.

Zu Referenzzwecken wurde der Zustand des Fettes mit Hilfe von Headspace-GC Messungen und mit Hilfe des Foodoil-Sensors zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und damit der polaren Anteile im Fett untersucht.

Diese Untersuchungen dienten dazu, Leitsubstanzen zu finden, die charakteristisch für frisches und gealtertes Fritierfett bzw. -öl sind. Dazu wurden verschiedene in Europa verwendete Fritierfette und -öle untersucht. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf Substanzen gelegt, die sorten-unabhängig in allen Fetten und Ölen vorkommen und ein Merkmal für die Qualität (Ranzigkeit) des Fritierfettes bzw. -öles sind. So bedeutet beispielsweise ein Peak bei gleichen Retentionszeiten bei der Untersuchung von zwei verschiedenen Fetten also das Vorhandensein der gleichen Substanz in diesen beiden Fetten.

Desweiteren wurde untersucht, welche der Komponenten den unangenehmen Geruch des alten und ranzigen Fettes verursachen. Dazu wurde eine olfaktorische Untersuchung der einzelnen Inhaltsstoffe an ausgewählten Beispielen (Sojaöl, Palmin) durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurde der Headspace über einem Fett mit Hilfe des GC in seine Einzelsbestandteile aufgespalten und ein Teil des Gasflusses zum "Sniffing-Port" geführt, wo die Substanzen dann von einem Probanden abgerochen wurden.

Ferner wurde der Gesamtgeruchseindruck bestimmt, indem direkt über dem Kolben abgerochen wurde.

Im zweiten Teil der Voruntersuchungen wurden verschiedene kommerzielle Halbleiter-Gassensoren (der Hersteller UST, Figaro, FIS, Pewatron) sowie Eigenpräparationen auf ihre Detektionsfähigkeit bezüglich der gefundenen Leitsubstanzen untersucht. Dazu wurde am "Sniffing-Port" ein Sensorblock montiert und dieser von einem He-Strom (1 ml/min) durchflossen, der als Trägergas die zu untersuchenden Substanzen transportierte (HR/GC – SOMSA – System). Als variierender Parameter der Detektionseigenschaften diente bei diesen Untersuchungen der Einfluß der Sensor-Oberflächentemperatur.

Untersuchung von verschiedenen Fetten und Ölen mit dem Headspace - GC – FID, dem Foodoil - Sensor und olfaktorische Untersuchungen

<u>Übersicht über die gemessenen Fette und Öle</u>

Um eine Aussage über die Veränderung von Fritierfetten während der Alterung machen zu können, wurden folgende Fette mit Hilfe des Gaschromatograph (GC) mit FID (Flammenionisationsdetektor) untersucht :

Sorte	Name / Hersteller	Bemerkungen
Kokosfett	Palmin	Palmin in Plattenform, laut Herstellerangabe zu 100% Kokosfett, z.T. gehärtet. Zum Braten geeignet.
Maisöl	Systeme U, 94008 Ceteil Cedere, Frankreich	Wird in Frankreich und der französischen Schweiz zum fritieren verwendet
Erdnußöl	Systeme U, 94008 Ceteil Cedere, Frankreich	Hauptsächlich in Bäckereien verwendet, regional in CH, Fr, Lux und Belgien Herkunft Südamerika und Südafrika Unterscheidet sich stark im Gehalt an unges. FS (Differenz ca. 20 %)
Mischfett	Biskin	Besteht aus mehreren Einzelfetten, die z.T. gehärtet sind. Genaue Inhaltsstoffe sind nicht bekannt.
Mischfett	JA	Fett entspricht in der Konsistenz dem Fett von Biskin. Die Marke JA ist eine Discountmarke der Firma REWE.
Leinöl	Erfurter Ölmühle	enthält 58% Linolensäure, laut Angabe geeignet für Salate, zum Fritieren ungeeignet
Sonnenblumenöl	Thomy	enthält viel Vitamin E
Olivenöl	Mazola	Olivenöl besteht zu einem großen Anteil aus ungesättigten Fettsäuren und erscheint uns daher zum fritieren ungeeignet. Laut Literatur wird es jedoch in südeuropäischen Ländern zum fritieren verwendet. Ob hierbei fritieren in der Friteuse oder lediglich mit viel Fett in einer Pfanne gemeint ist, steht nicht genau fest.
Rapsöl	VOG AG, Linz, Österreich	Laut Herstellerangabe eignet sich Rapsöl zum fritieren. Als Herstellerland ist Österreich angegeben. Evtl. wird Rapsöl dort häufiger verwendet.
Sojaöl	Meylip	Laut Hersteller zum Fritieren gut geeignet.

Tabelle 2.5: Untersuchte Fette und Öle

Die folgende Tabelle gibt - soweit bekannt - Auskunft über die Zusammensetzung der untersuchten Fette im Bezug auf die gesättigten und ungesättigten Anteile (nach Angaben des Herstellers auf den Etiketten)(siehe dazu auch Abb. 1.3 in Grundlagen):

Fett bzw. Öl	Anteil gesättigter Fettsäuren [%]	Anteil einfach ungesättigter FS [%]	Anteil mehrfach ungesätt. FS [%]
Kokosfett (Palmin)	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Maisöl	13	29	58
Erdnußöl	19	59	22
Biskin	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
JA-Fett	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben
Leinöl	9,7	21,3	68,9
Sonnenblumenöl	13	23	63
Olivenöl	15	78	6
Rapsöl	7	62	30
Sojaöl	15	21	56

Tabelle 2.6: Gehalt der Untersuchten Fette und Öle an Fettsäuren nach Etikett

Alterung der Fette und Öle

Um Aussagen über die Veränderung der Fette und Öle während des Fritiervorganges zu machen, wurden zuerst Messungen mit frischem Fett bzw. Öl durchgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Messungen wurde das Fett nach den weiter unten beschriebenen Prozeduren gealtert und die Veränderung der Inhaltsstoffe des headspace während dieser Alterung beobachtet.
Die übliche Fritiertemperatur liegt im Bereich von 170°C bis 190°C. Um die Bedingungen möglichst realistisch zu gestalten, wurde für alle Alterungsprozeduren diese Temperatur verwendet.
Die einzelnen Prozeduren werden im Folgenden kurz erläutert :

a) Prozedur 1

Eine Fettprobe von 25g fest bzw. 30ml flüssig wird in einen Erlenmeyerkolben (250ml) gefüllt und auf einer geregelten Heizplatte auf einer Temperatur von 180°-190°C gehalten. Die Temperatur wird per Thermometer kontrolliert. Mit Hilfe einer gasdichten Spritze (Kolbengröße 10ml, Hersteller SGE) wird eine headspace Probe von 10ml entnommen. Hierbei wird die Nadelspitze ca. 1cm über der Fettoberfläche gehalten und von dort langsam Luft in die Spritze gesaugt. Die Hälfte der Probe wird sofort nach der Probennahme wieder aus der Spritze heraugedrückt, so daß eine Probenmenge von 5ml erhalten bleibt, die zur Messung verwendet wird. Diese headspace Probe wird daraufhin in den GC injiziert.

b) Prozedur 2

Bei den Messungen mit Prozedur 1 wurde festgestellt, daß die Absolutmenge, die vom FID angezeigt wird stark vom Dampfdruck des Fettes abhängig ist. Um einen möglichst konstanten Dampfdruck zu erhalten wurde die Prozedur 2 untersucht. Hierbei wird die Fettprobe nicht im Erlenmeyerkolben, sondern in einem Braunglas-fläschen (Supelco, 8oz.) mit Spetumdeckel gealtert. Dadurch, daß das Gefäß hermetisch geschlossen ist, kann sich, im Gegensatz zum offenen Gefäß, ein konstanter Dampfdruck einstellen. Zusätzlich wird die Probe nicht auf der Heizplatte, sondern in einem Ofen bei einer Ofentemperatur von 180°C gealtert. Diese Temperatur bleibt konstanter, als die Temperatur der Heizplatte und macht die Bedingungen reproduzierbarer.

Bei der Auswertung der Messungen, die mit dieser Prozedur durchgeführt wurden, mußte festgestellt werden, daß die FID Diagramme des gealterten Fettes anders aussahen, als die FID Diagramme der Proben, die nach Prozedur 1 gealtert wurden. Dieser Sachverhalt wird am Beispiel von Olivenöl verdeutlicht. Das Olivenöl wurde deshalb verwendet, da es sehr schnell altert und sich die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Prozeduren somit sehr leicht überprüfen läßt. Das Alter des Olivenöles betrug in beiden Messungen 2 Stunden.

Peaks bei Olivenöl, das nach Prozedur 1 gealtert wurde (Messung 160.dat) [alle peak-Angabe in Sekunden]	**Peaks bei Olivenöl, das nach Prozedur 2 gealtert wurde (Messung 147.dat) [alle peak-Angabe in Sekunden]**	**Bemerkungen**
---	145	zusätzlicher peak bei Alterung im geschlossenen Gefäß
---	161	zusätzlicher peak bei Alterung im geschlossenen Gefäß
172	172	
233 (sehr klein)	233	dieser peak ist bei der Alterung nach Prozedur 2 sehr deutlich zu erkennen, bei der Alterung nach Prozedur 1 hebt er sich nur wenig von der Nullinie ab
341	341	
462	---	dieser peak entsteht nur bei der Alterung im offenen Gefäß
520	520	
728	728	
848	848	
960	960	
1150	1150	

Tabelle 2.7: Alterung von Olivenöl im offenen Erlenmeyerkolben und in einer geschlossenen Braunglasflasche

Wie man Tabelle 2.7 entnehmen kann, bestehen Unterschiede in der Zusammensetzung der leichtflüchtigen Substanzen. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf das Fehlen von Sauerstoff bei der Alterung im geschlossenen Gefäß zurückzuführen. Aus diesem Grund wird die Alterung nach Prozedur 2 nicht weiter untersucht. Außerdem ist noch anzumerken, daß eine Alterung im geschlossenen Gefäß zwar eine höhere Konstanz des Dampfdruckes mit sich bringt, man sich aber sehr weit von den realistischen Fritierbedingungen entfernt, die immer unter Anwesenheit von Luftsauerstoff stattfinden (offenes Gefäß).

Prozedur 3 :

Bei den Untersuchungen von Prozedur 2 hat sich gezeigt, daß die Alterung im Ofen eine genauere Einstellung der Temperatur erlaubt. Aus diesem Grunde wurde die neue Alterungsprozedur 3 eingeführt

Diese Prozedur entspricht im wesentlichen der Prozedur 1, mit dem Unterschied, daß die Alterung nicht auf der Heizplatte, sondern in einem Ofen bei einer Temperatur von 180°C stattfindet. Zur Probennahme wird der Erlenmeyerkolben aus dem Ofen hinausgeholt und die Probe, wie unter Prozedur 1 beschrieben entnommen. Danach kommt der Kolben wieder in den Ofen.
Vergleiche der Messungen von Heizplatte und Ofen haben keine Unterschiede in der peak Zusammensetzung an FID Diagramm gezeigt.

Untersuchungen zum Geruch der Einzelsubstanzen

Nachdem die Inhaltsstoffe der einzelnen Fette und Öle untersucht wurden, ist es interessant zu wissen, welche der Komponenten den unangenehmen Geruch des ranzigen Fettes verursachen.
Dazu wird eine olfaktorische Untersuchung der einzelnen Inhaltsstoffe der Fette durchgeführt. Bei diesen Messungen wird ein Fett mit Hilfe des GC in seine Einzelbestandteile aufgespalten. Am Ende der Säule wird der Gasfluß aufgesplittet. Ein Teil erreicht den FID, der andere Teil wird aus den GC herausgeführt. An der Stelle, an der vorher der Sensorblock angebracht war, wird nun von einem Probanden direkt an der Säule abgerochen. Aus den Ergebnissen über den Geruchseindruck der Probanden läßt sich eine Aussage über die Relevanz der einzelnen Inhaltsstoffe für das Gesamtaroma des Fettes treffen.
Es ist zu beachten, daß der Geruchseindruck einer Einzelsubstanz von deren Intensität abhängig ist. So kann z.B. die Substanz bei der Retentionszeit 520 s (siehe Abriechchromatogramme) bei geringerer Konzentration einmal als grün (riecht nach frischem Gras) , bei höheren Konzentrationen als übel riechend eingestuft werden.

Untersuchung des Gesamtgeruchseindruckes von Fritierifett

Neben der GC/FID Analyse und der Messung der Dielektrizitätskonstanten (FOS) wurden die gemessenen Fettproben abgerochen. Um eine bessere Statistik zu erhalten und um eine bessere Einschätzung des Abriechens durch dafür nicht geschulte Personen zu erhalten, wurde das Fett von 3 Probanden abgerochen. Dies war insbesondere deshalb nötig, weil bei Voruntersuchungen deutliche Unterschiede in der subjektiven Wahrnehmung von Gerüchen bei unterschiedlichen Personen festgestellt wurden.

Messungen über realem Fett

Die gesamte Meßapparatur befand sich in einem Laborraum. Auf einen Tisch direkt am Fenster wurden die Friteuse und das Stativ mit dem Sensorkopf aufgestellt. Sowohl das Fenster direkt an der Friteuse als auch ein ca. 2 m davon entferntes Fenster wurden zur Lüftung während aller Meßreihen geöffnet.

Die jeweils erste Messung (Sensoren, GC/FID, FOS) nach dem Hochheizen des Fritierfettes fand frühestens nach einer halben Stunde statt, und für den Ablauf galt bei den
Sensormessungen:
Die Handhabung der Halbleitergassensoren erfolgte unter Berücksichtigung der folgenden Tatsachen:

- Die jeweils erste Messung nach dem Hochheizen des Fettes fand frühestens nach einer ¾ Stunde statt, um unabhängig von Einflüssen z.B. durch die Lagerung (z.B. die Ansammlung von Kondenswasser[Sch91]) zu sein
- Bei der Lagerung der Sensoren können an der Oberfläche des Halbleiters Luftverunreinigungen und Wassermoleküle adsorbiert werden, die erst bei hohen Temperaturen und längerer Betriebszeit (Stunden bis Tage) wieder vollständig desorbieren [Rühl96]. Aus diesem Grund wurden neu bestellte bzw. längere Zeit nicht benutzte Sensoren vor dem Gebrauch einige Tage bei maximaler Heizspannung betrieben.
- Während des Betriebs der Sensoren kann es durch Veränderungen von Sensortemperatur, Sauerstoffpartialdruck oder Luftfeuchtigkeit zu Störungen kommen, die ein Driften des Sensorsignals oder Schwankungen der Sensitivität bewirken. Die in der Umgebungsluft vorhandenen Wassermoleküle können an der Halbleiter-Oberfläche unter Bildung von Hydroxylgruppen Wasserstoff dissoziieren. Dabei wird die OH-Gruppe an der Halbleiter-Oberfläche chemisorbiert, während die Reaktion des Wasserstoffs mit einem der chemisorbierten Sauerstoffatome zur Bildung einer zweiten, ebenfalls chemisorbierten Hydroxylgruppe führen kann. Als Folge findet eine Freisetzung elektrischer Ladungsträger an der Oberfläche des Halbleiters statt. Ausgehend von einer endlichen Anzahl freier Oberflächenplätze, an denen Sauerstoffatome oder Hydroxylgruppen chemisorbiert werden können, führt deren Absättigung mit Hydroxylgruppen zu einer Abnahme der Sensorempfindlichkeit. Zur Desorption bzw. Nichtadsorption von Hydroxylgruppen muß der Sensor also entweder permanent bei hohen Temperaturen betrieben oder in regelmäßigen Abständen ausgeheizt werden [Rühl96]. Um diese Effekte weitgehend zu verhindern und um einen relativ stabilen Grundleitwert (Nullinie) zu erhalten, wurden die Sensoren im Sensorkopf auch zwischen den Messungen permanent geheizt.
- Mit jeder Änderung der Heizspannung dauert es eine gewisse Zeit, bis sich ein neues thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der Luft und dem Sauerstoffdefizit im Kristallgitter des Halbleiters einstellt. Die Heizspannungen wurden deshalb immer am Ende der Meßtage kontrolliert und ggf. nachgeregelt bzw. auf neue Werte eingestellt. Vor jeder Messung erfolgte dann lediglich eine Kontrolle und Protokollierung der Heizspannungen.

- Während jeder Meßreihe stand der Sensorkopf zur Belüftung am geöffneten Fenster und wurde für jede Messung über die Friteuse geschwenkt. Dort befand sich der Meßkopf für die Dauer von 2 Minuten über der Fettoberfläche. Die Zeitspanne zwischen zwei Sensormessungen betrug jeweils eine halbe Stunde.

Messungen mit dem GC/FID:
Die Headspace-GC-Messungen erfolgten aufgrund der Abkühlzeit des GC-Ofens alle 1½ h. Mit Hilfe einer gasdichten Spritze wurde für jede Messung 10 ml Headspace über der Fetto-

berfläche   entnommen. Dabei wurde darauf geachtet, daß Headspace-Entnahmehöhe und Sensorhöhe über dem Fett identisch waren. Von den 10 ml Headspace wurden 5 ml zum Spülen wieder aus der Spritze abgelassen und die restlichen 5 ml in den Gaschromatographen injiziert. In Kapitel yy sind die GC-Parameter nachzulesen.

Messungen mit dem FOS:
Zu jeder GC/FID-Messung wurde auch der FOS-Wert genommen, also ebenfalls alle 1½ h. Dazu wurde mit dem beiliegenden Löffel jeweils eine kleine Probe des Fettes aus der Friteuse entnommen und auf die Meßmulde des Foodoil-Sensors gegeben.

Messungen unter Fritierbedingungen:
Wenn fritiert wurde, dann betrug die Zeit zwischen zwei Fritiervorgängen jeweils 1½ h. Jedesmal wurden 400 g vorgebackene und tiefgefrorene Pommes Frites verwendet und für die Dauer von 8 Minuten fritiert. Beim Fritieren wurde darauf geachtet, daß die Zeitspanne zwischen einem Fritiervorgang und einer Messung (Sensoren, GC/FID, FOS) möglichst groß war. Dies sollte gewährleisten, daß beispielsweise der Einfluß des beim Fritieren ins Fett eingebrachten Wassers auf die Messungen möglichst klein bleibt.
Mit den Fisch- und Geflügelstäbchen wurde analog verfahren.

Ergebnisse

Messungen mit dem IR – Strahlungspyrometer

Es wurden die Sensoren GGS 3330 T, GGS 3530 T (Low-Power), TGS 2610 und ST-MW3 vermessen (Abb. 3.1 – 3.6):

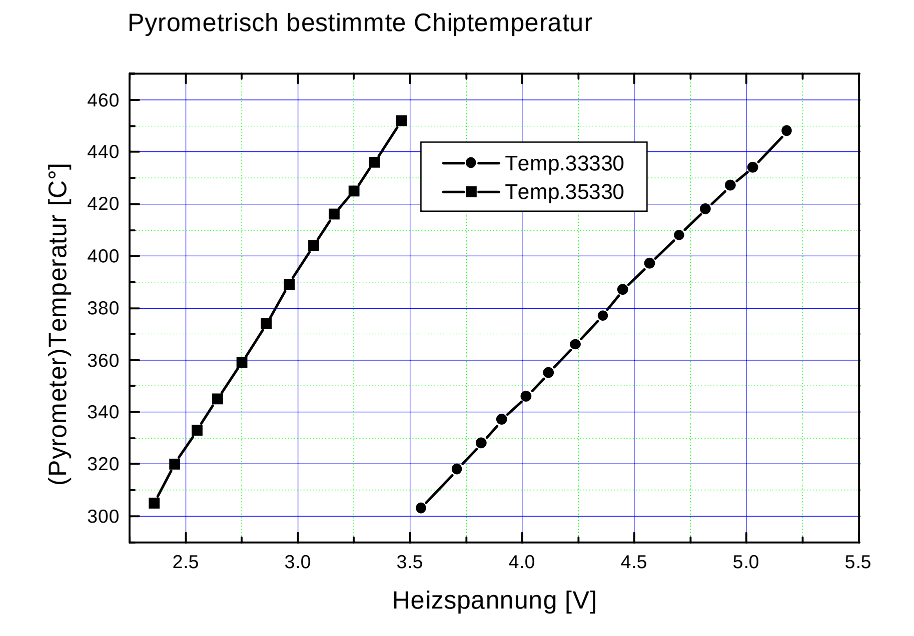


Abb. 3.1: Zusammenhang zwischen Heizspannung U_H und der Substrattemperatur für den GGS 3330 und den GGS 3530 T (Low – Power)

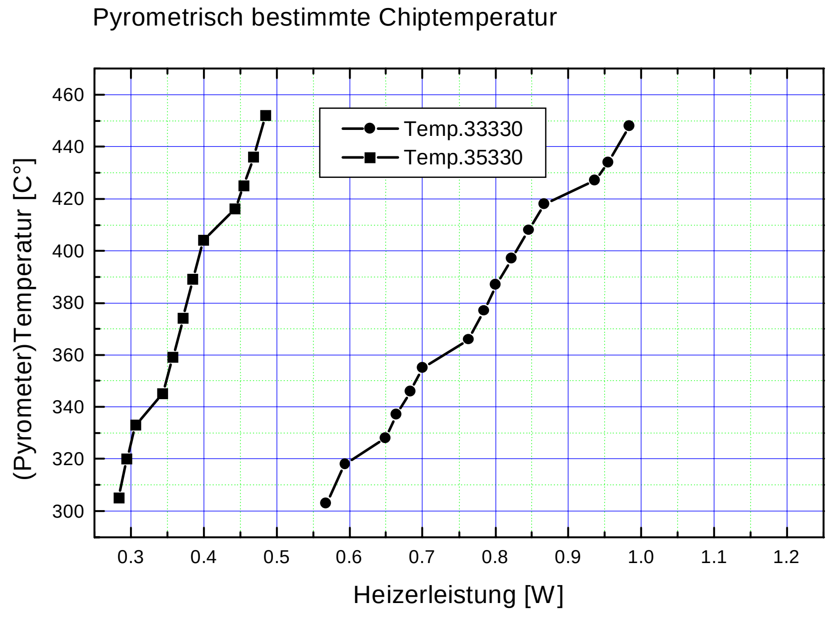


Abb. 3.2: Zusammenhang zwischen Heizleistung und der Substrattemperatur für den GGS 3330 und den GGS 3530 T (Low – Power)

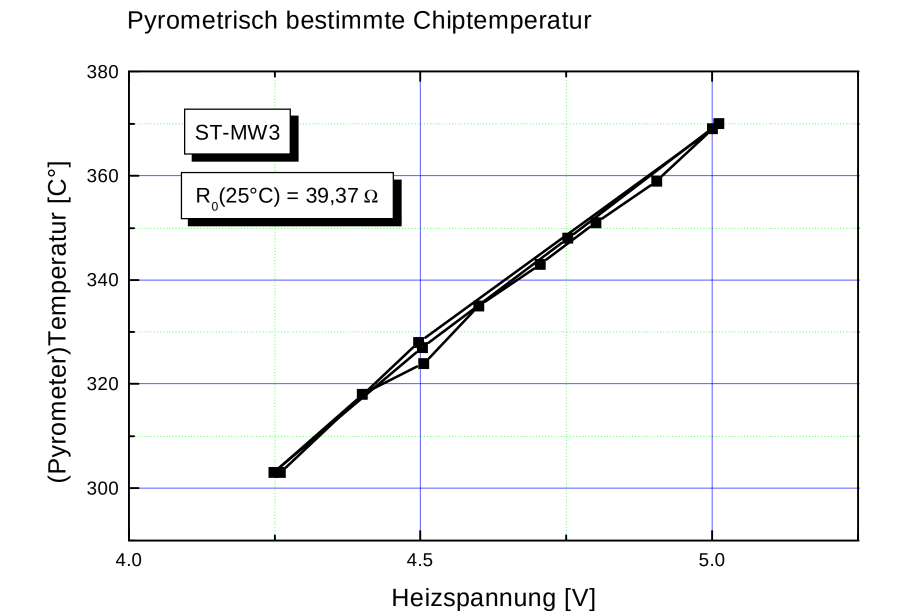


Abb. 3.3: Zusammenhang zwischen Heizspannung U_H und der Substrattemperatur für den ST-MW3

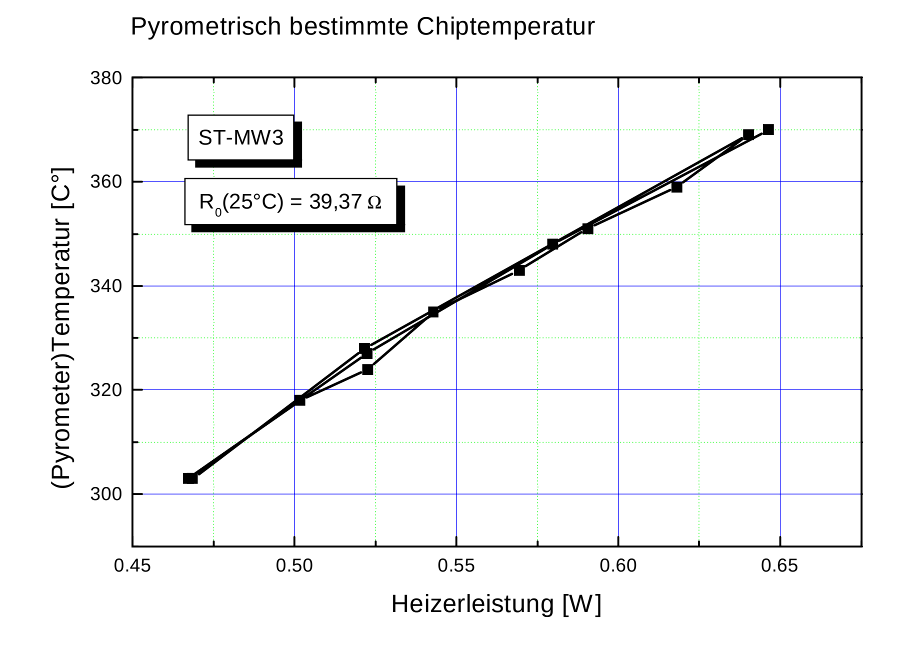


Abb. 3.4: Zusammenhang zwischen Heizleistung und der Substrattemperatur für den ST-MW3

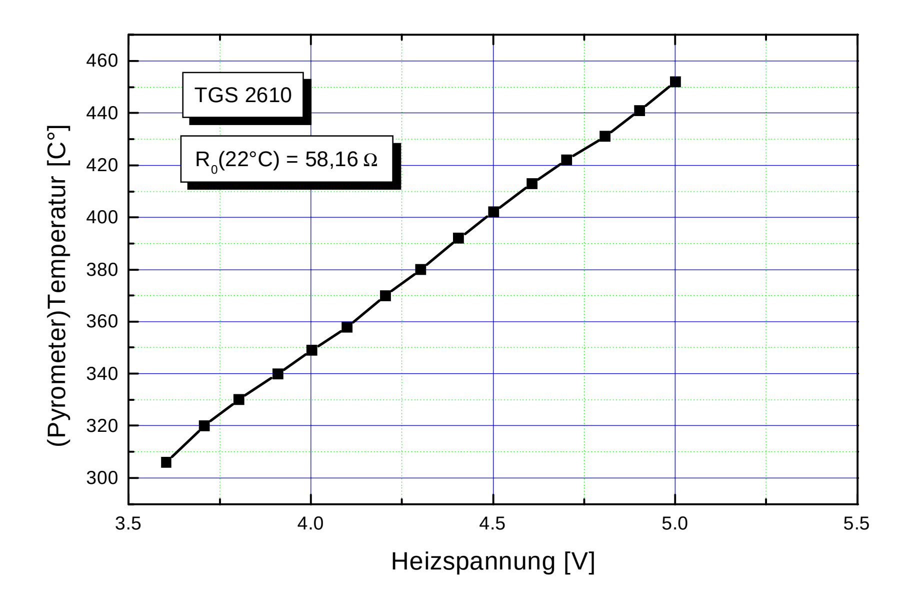


Abb. 3.5: Zusammenhang zwischen Heizspannung U_H und der Substrattemperatur für den TGS 2610



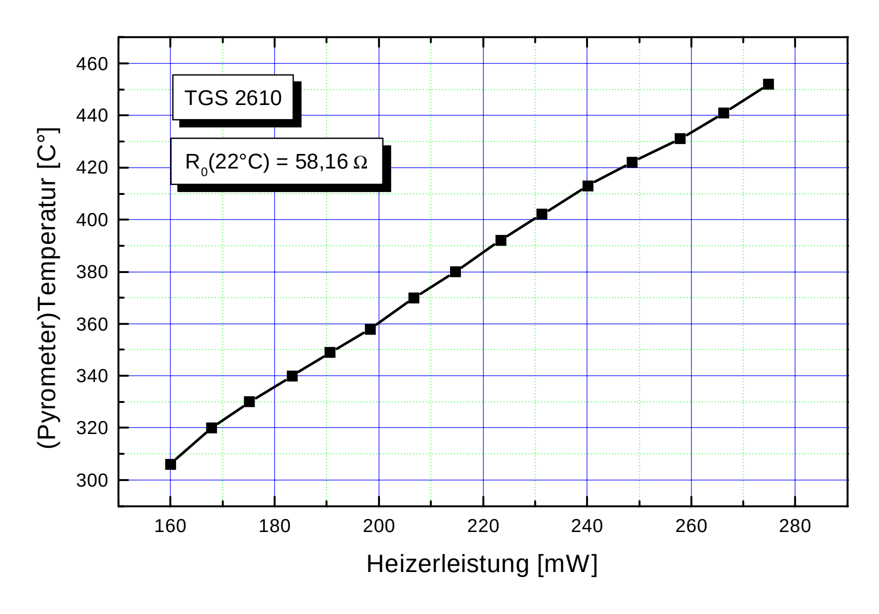


Abb. 3.6: Zusammenhang zwischen Heizspannung U_H und der Substrattemperatur für den TGS 2610

Ermittlung von Leitsubstanzen für die Fettalterung

Untersuchung von verschiedenen Fetten und Ölen mit dem Headspace - GC – FID, dem Foodoil - Sensor und olfaktorische Untersuchungen

Messungen mit dem Headspace – GC - FID

Die Ergebnisse der Alterungsreihen an Fetten und Ölen zeigen beispielhaft die Abbildungen 3.7 – 3.9. für Sonnenblumenöl.

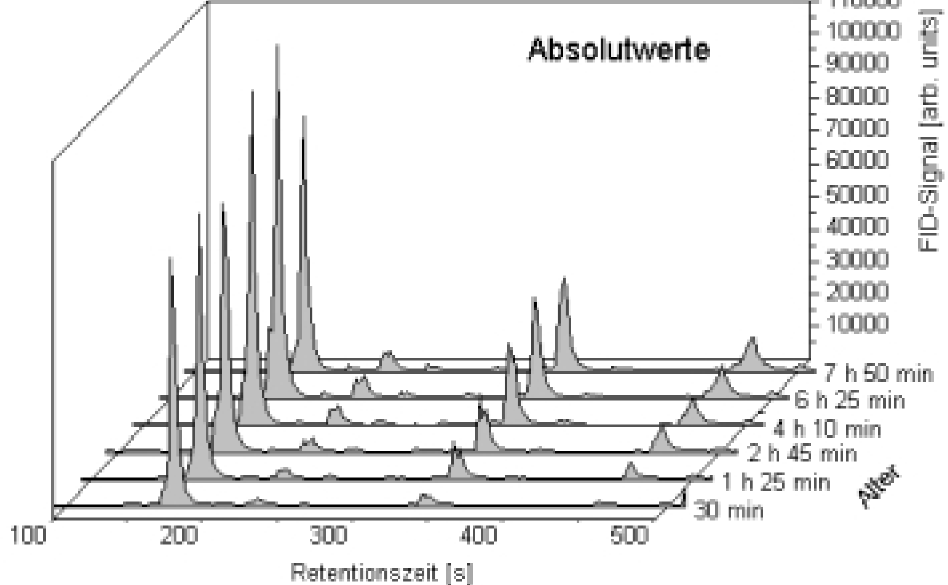


Abb. 3.7: Alterungsreihe von Sonnenblumenöl, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 100 s bis 500 s (gealtert nach der Prozedur 3)

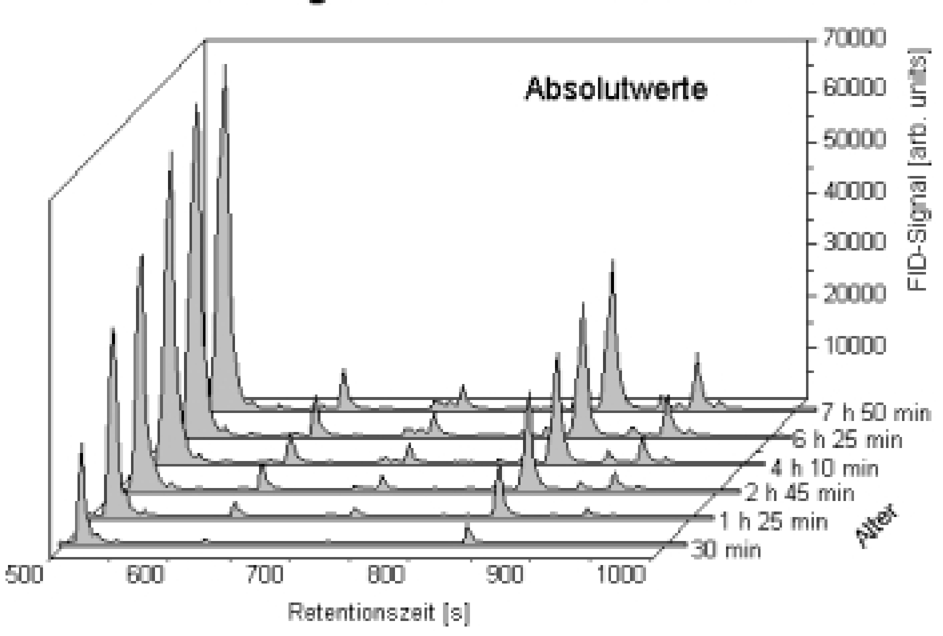


Abb. 3.8: Alterungsreihe von Sonnenblumenöl, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 500 s bis 1000 s (gealtert nach der Prozedur 3)

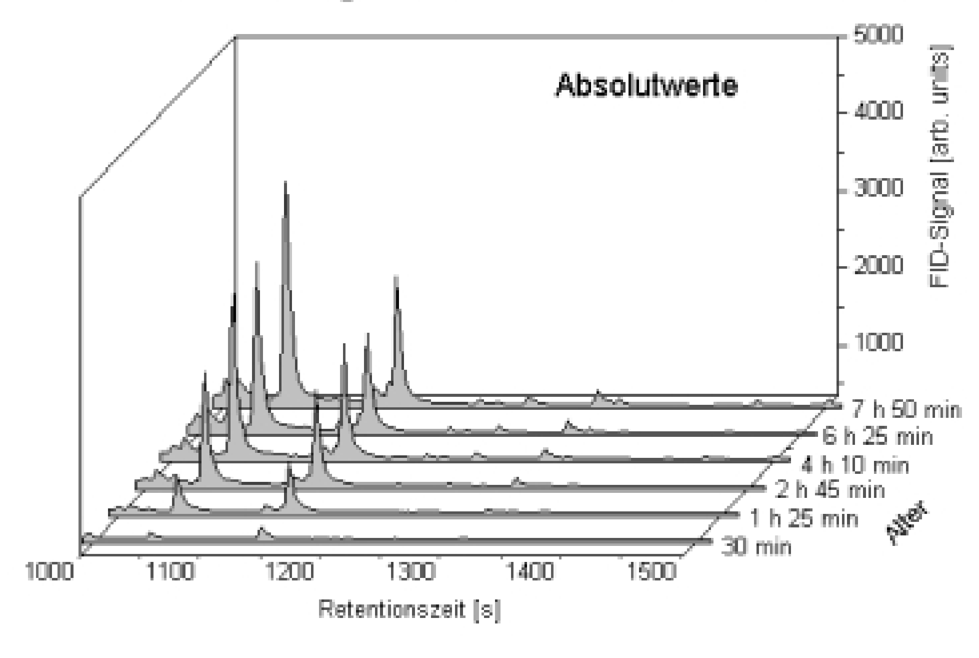


Abb. 3.9: Alterungsreihe von Sonnenblumenöl, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1000 s bis 1500 s (gealtert nach der Prozedur 3)

Einführung einer Normierung

Betrachtet man die Absolutwerte der Peak - Höhen der FID Diagramme während einer Alterungsreihe, so fällt auf, daß die Absoluthöhe aller Peaks schwankt. Diese Schwankung ist an Anfang (d.h. bei Messungen innerhalb der ersten drei Stunden) nicht so stark, wie gegen Ende der Alterungsreihe. Dieses Phänomen ist folgendermaßen zu erklären :

a) Die Absolutmenge der entnommenen Substanzen hängt wie bereits erwähnt sehr stark vom Dampfdruck des Fettes ab. Kleine Schwankungen in der Temperatur verändern diesen Dampfdruck und damit die Gesamtmenge an flüchtigen Substanzen. Ferner hat die Art der Probennahme einen empfindlichen Einfluß auf das Ergebnis.

b) Beim Altern der Fette und Öle setzt mit zunehmender Zeit der Prozeß der Polymerisation des Fettes ein. Hierbei wird das Fett zunehmend viskoser. Der Effekt ist abhängig von der Fett bzw. Ölsorte nach 6 bis 20 Stunden zu beobachten. Durch die zunehmende Viskosität der Probe gelangen bei zunehmendem Fettalter weniger flüchtige Substanzen in den Dampfraum, wodurch sich ebenfalls die Gesamtmenge der Substanz verringert.
Außerdem kommt hinzu, daß die Menge an nicht oxidierten Fettsäuren, während der Fettalterung abnimmt. Es ist also einsichtig, daß zu Beginn der Alterung die Gesamtmenge an neu gebildeten Substanz zunimmt, da viele nicht oxidierte Fettsäuren vorliegen. Nach einigen Stunden ist ein Großteil dieser Fettsäuren bereits oxidiert und die Reaktionsprodukte sind in die Gasphase entwichen. Dadurch sinkt die Gesamtmenge an flüchtigen Substanzen, da weniger Ausgangsmaterial für weitere Oxidationsreaktionen vorhanden ist.

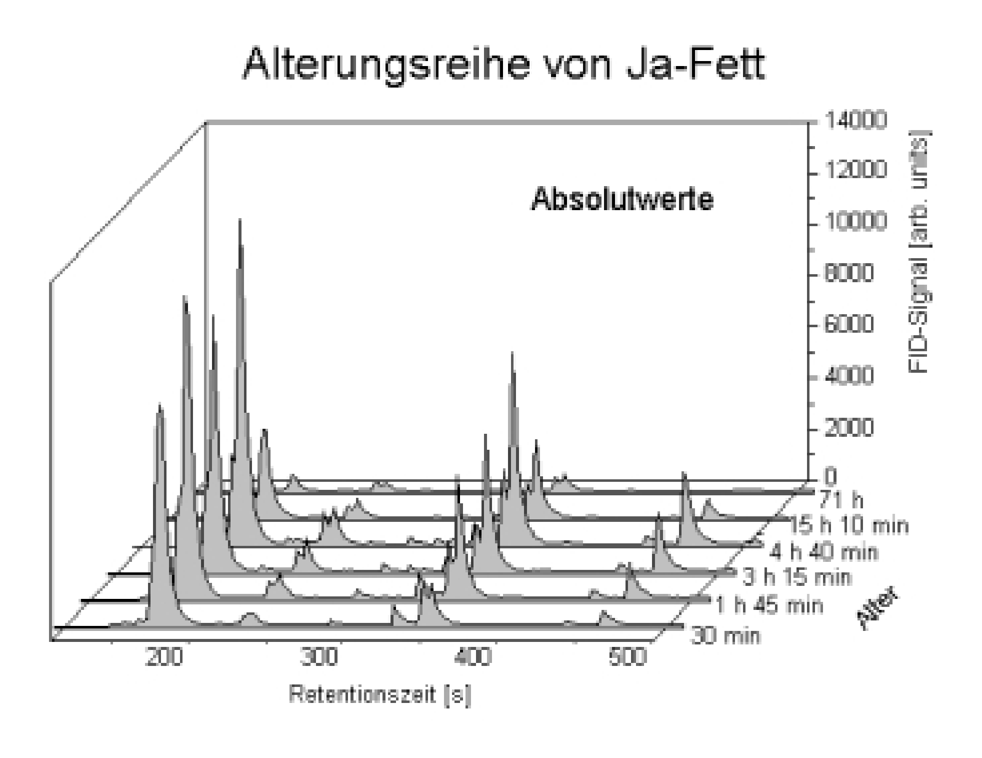


Abb. 3.10: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 100 s bis 500 s (gealtert nach der Prozedur 1)

Abb. 3.11: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 500 s bis 1000 s (gealtert nach der Prozedur 1)

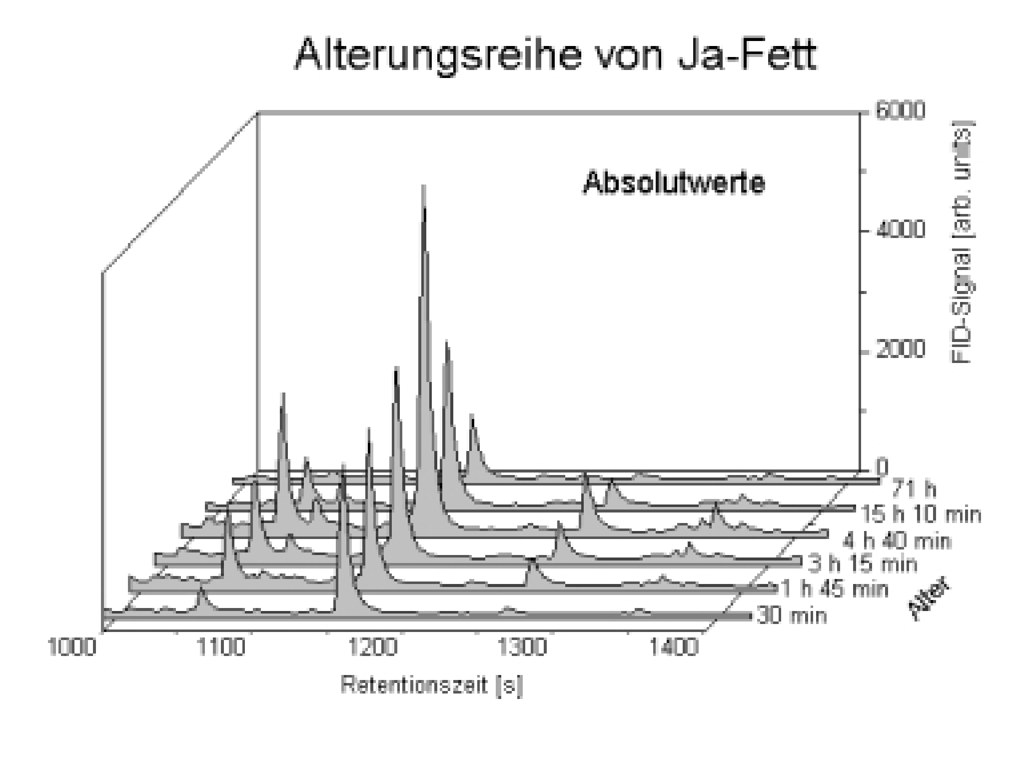


Abb. 3.12: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3-d-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1000 s bis 1400 s (gealtert nach der Prozedur 1)

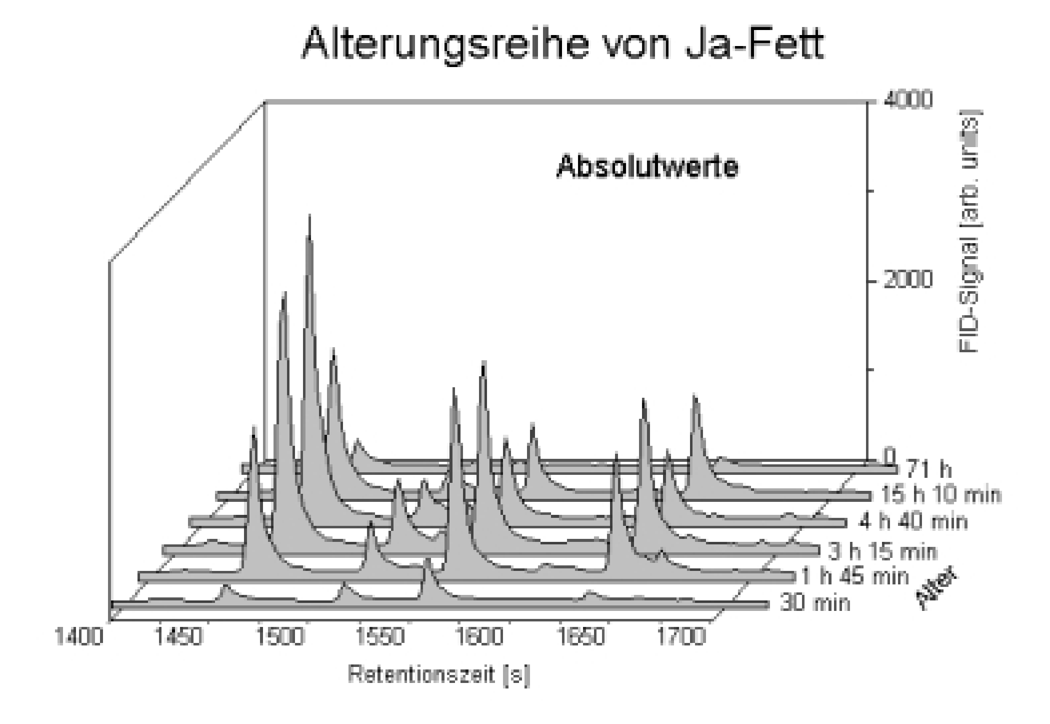


Abb. 3.13: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3D-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1400 s bis 1700 s (gealtert nach der Prozedur 1)

Aus den folgenden Gründen wurde der peak mit der Retentionszeit t_R = 172 Sekunden gewählt :

- der peak 172 kommt bei allen gemessenen Fetten vor
- er dominiert i.A. bei frischem Fett
- die absolute Peakhöhe ist über die verschiedenen Alterungsstufen relativ konstant (vgl. dazu das 3D-Diagramm von Sonnenblumenöl) bzw. nimmt unter Umständen sogar mit dem Fettalter etwas ab

Das Resultat der Normierung ist in den Abb. 3.14 – 3.17 dargestellt. Man hat so eine bessere Vergleichbarkeit der Messungen untereinander erreicht.

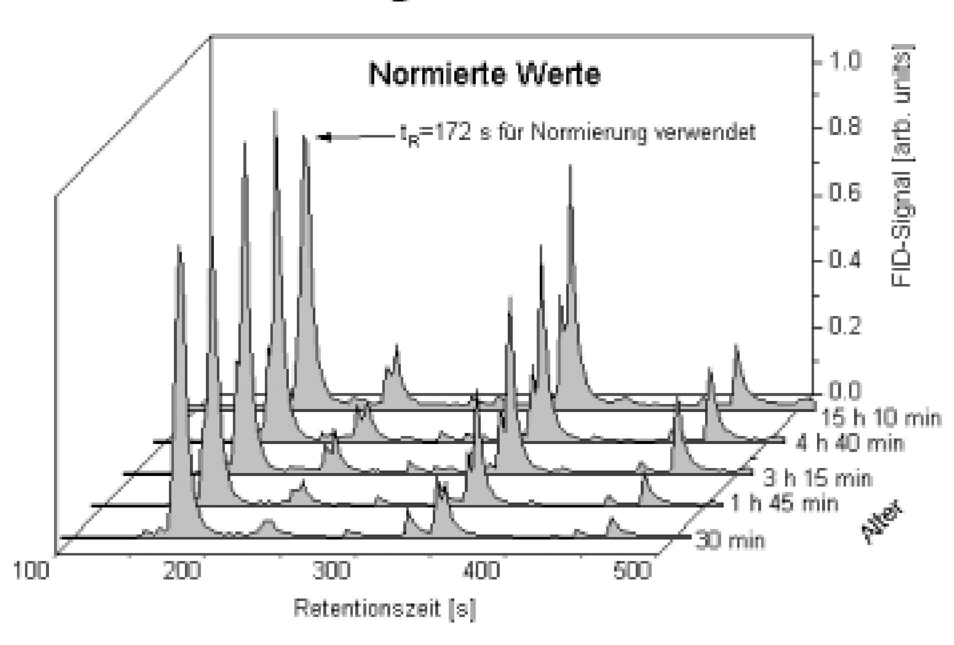


Abb. 3.14: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3D-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1400 s bis 1700 s (gealtert nach der Prozedur 1)



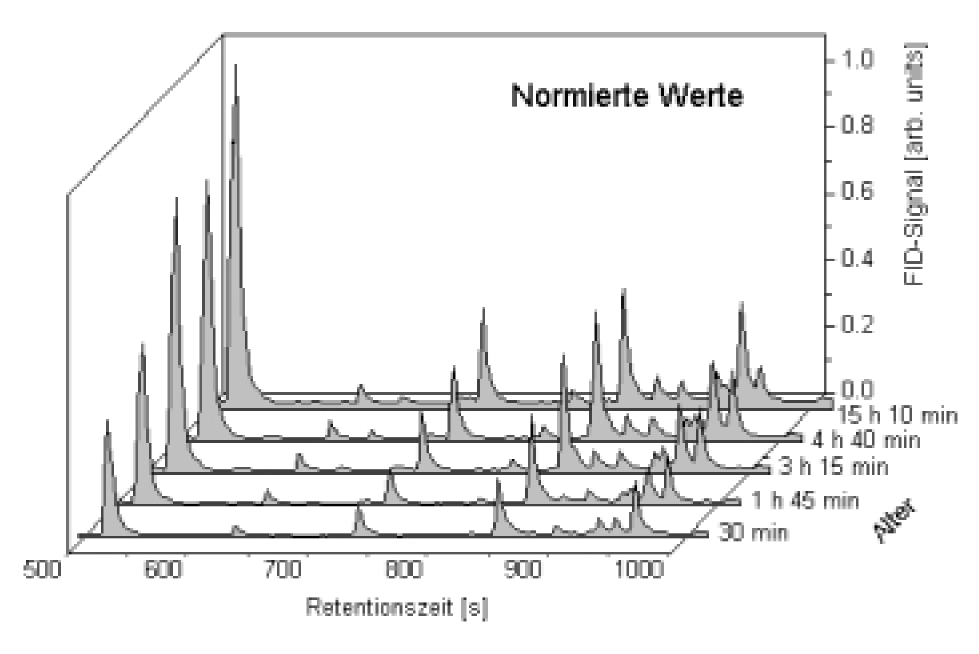


Abb. 3.15: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3D-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 500 s bis 1000 s (gealtert nach der Prozedur 1)

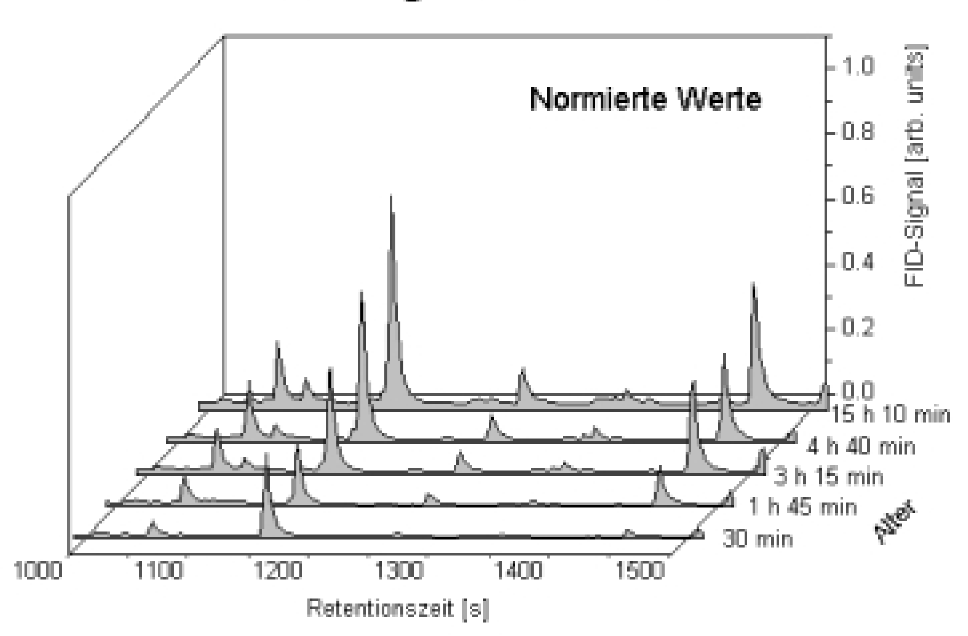


Abb. 3.16: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3D-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1000 s bis 1500 s (gealtert nach der Prozedur 1)



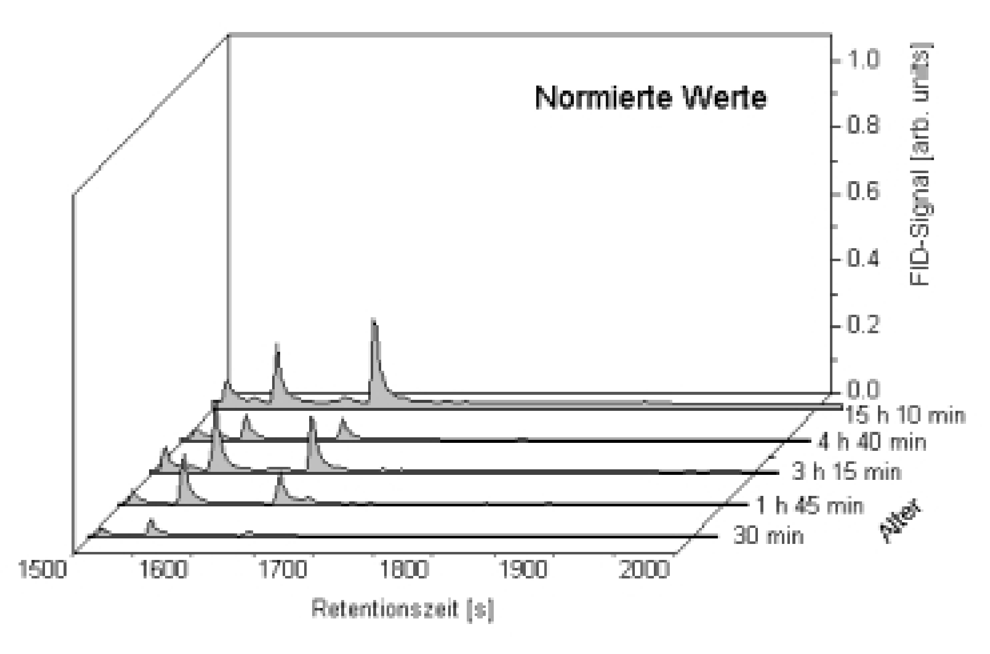


Abb. 3.17: Alterungsreihe von Fett der Marke Ja, dargestellt als 3D-Diagramm für die Retentionszeit t_R = 1500 s bis 2000 s (gealtert nach der Prozedur 1)

Die folgende Tabelle (Tabelle 3.1) zeigt eine Übersicht über die Hauptpeaks der untersuchten Fette und Öle :

Sorte	**172**	**229**	**284**	**341**	**436**	**520**	**843**	**927**	**960**	**1150**
Biskin	x			x		x	x			
JA	x			x		x	x		x	x
Erdnußöl	x			x		x	x			x
Maisöl	x					x	x			
Palmin	x	x		x		x	x			
Sojaöl	x			x		x	x			
Rapsöl	x	x		x		x	x		x	x
Leinöl	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Sonnenblumenöl	x			x		x	x			
Olivenöl	x			x		x	x			

Tabelle 3.1: Hauptpeaks der FID – Spektren der einzelnen Fette bzw. Öle (Die Zahlen in der Tabellenüberschrift geben die Retentionszeiten der einzelnen Peaks in Sekunden an. Ein Kreuz bedeutet in dieser Tabelle, daß der entsprechende peak (d.h. die entsprechende Substanz) in dem untersuchten Fett bzw. Öl vorkommt)

Bei jeder GC – FID – Messung wurde der FOS – Wert mitprotokolliert. Das Ergebnis für die verschiedenen Fette und Öle zeigt Abb. 3.18. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß zu Kalibration des Foodoil – Sensors das Nullöl des Herstellers verwendet wurde. Die Kalibration erfolgte mindestens einmal pro Meßtag.

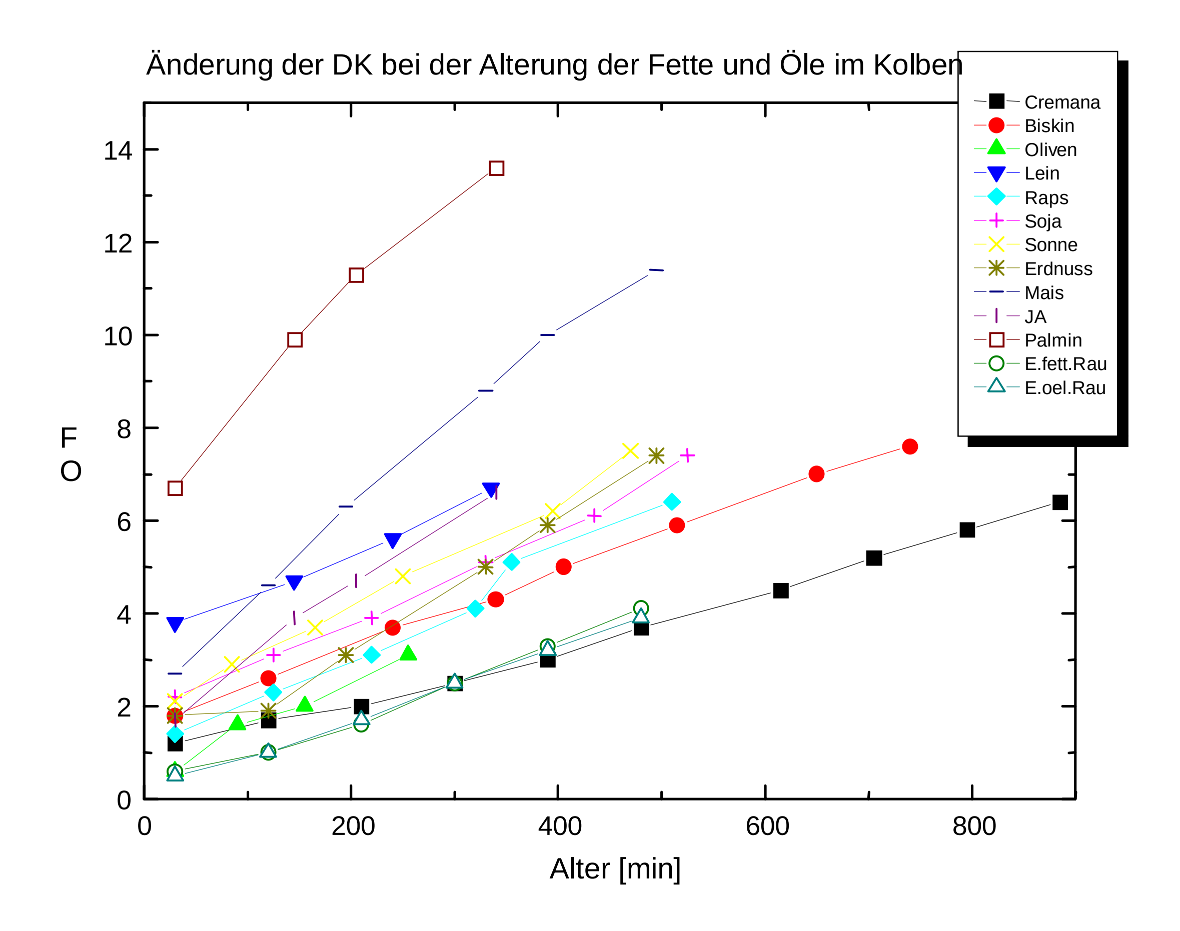


Abb. 3.18: Änderung des FOS – Wertes mit dem Alter für verschiedene Fette und Öle

Bei den HR/GC – SOMSA – Messungen wurde das Fett im Erlenmeyerkolben gealtert. Die Messungen über realem Fett fanden dagegen in einer handelsüblichen Friteuse statt. Die folgende Abbildung (Abb. 3.19) zeigt daher einen Vergleich des Anstiegs der polaren Anteile im Fett (FOS – Wert) von Friteuse und Erlenmeyerkolben. Dargestellt sind sowohl die original Meßpunkte als auch die an die Meßpunkte angepaßten Regressionsgeraden. Aufgrund des sehr hohen Korrelationskoeffizienten von > 0,9 zwischen der Regressionsgeraden und den Meßpunkten [Sch93] wird in zukünftigen Darstellungen der Verlauf des FOS – Wertes durch seine Regressionsgerade beschrieben.
In Abb. 3.19 erkennt man eine deutlich schnellere Zunahme der DK des Fettes, welches im Kolben gealtert wurde. Daß die Oxidation des Fettes im Erlenmayerkolben schneller abläuft als in der Friteuse kann damit erklärt werden, daß aufgrund der kleineren Fettmasse im Erlenmeyerkolben, die Fettoberfläche im Verhältnis zum Volumen deutlich größer ist als in der Friteuse, so daß der oxidative Angriff hier deutlich schneller ablaufen kann.

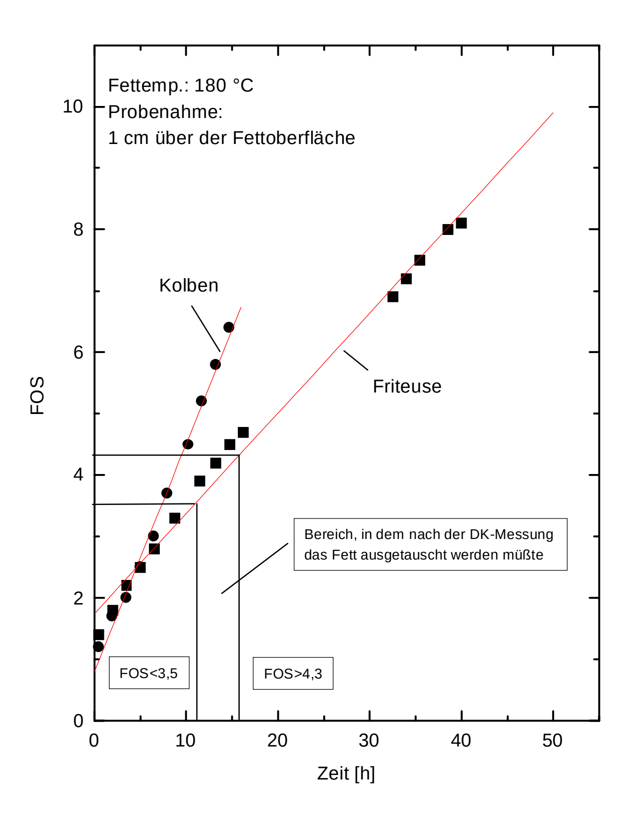


Abb. 3.19: Zeitliche Entwicklung des FOS – Wertes für das Fett Cremana im Erlenmeyerkolben und in der Friteuse. Dargestellt sind die Meßpunkte und die ermittelten Regressionsgeraden

Änderung der Hauptpeaks bei der Fettalterung

Bei jeder Fett- und Ölsorte wurden die Hauptpeaks während der Alterung betrachtet.
Die folgenden Abbildungen (Abb. 3.20) zeigen beispielhaft für Sonnenblumenöl und die Retentionszeiten t_R = 341 s und 519 s den zeitlichen Verlauf der einzelnen Peaks der untersuchten Fette und Öle im Verlauf der Alterung. Gleichzeitig ist noch der Verlauf des FOS – Wertes dargestellt. Der subjektive Geruchseindruck wurde wiefolgt angegeben:

Geruchseindruck : 1 = noch gut
2 = austauschen
3 = verdorben

Eine feinere Unterscheidung erscheint für den Laien kaum sinnvoll. Der Gesamtzeitraum der Fettalterung wurde somit in 3 Gebiete eingeteilt, wobei für das jeweilige Gebiet der entsprechende Geruchseindruck gilt.

Abb. 3.20: Peakhöhenverlauf (linear gefittet) für t_R = 341 s, FOS – Wert und Geruchseindruck in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

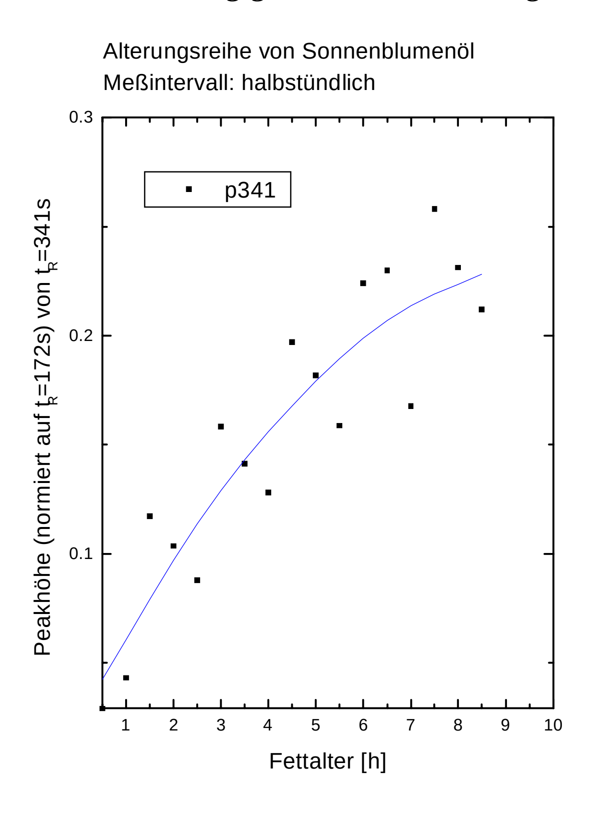


Abb. 3.21: Peakhöhenverlauf (FFT Glättung mit 8 Punkten) für t_R = 341 s

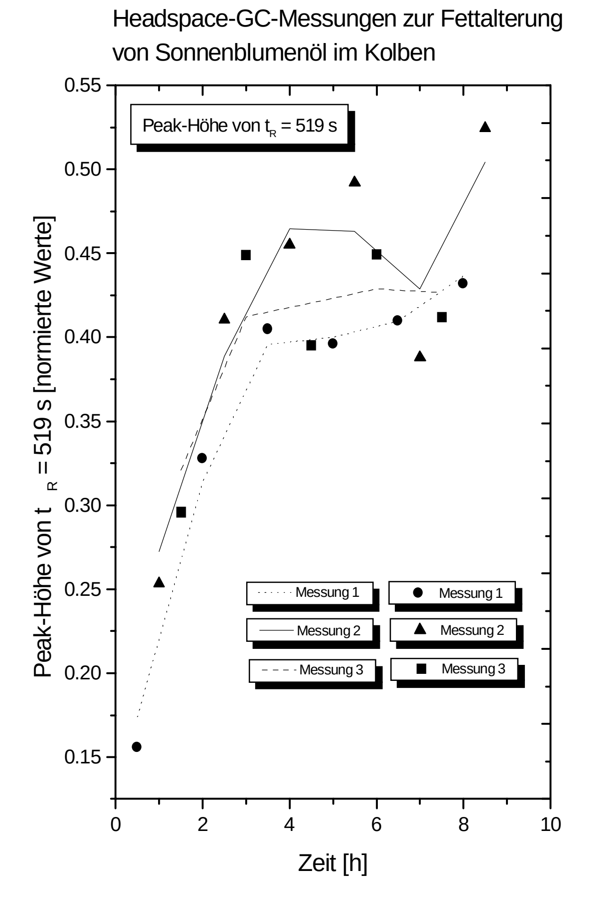


Abb. 3.22: Peakhöhenverlauf (ohne Glättung) für t_R = 519 s

Zusammenfassend wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen:
Als für die Alterung relevant wurden 4 Substanzen ausgewählt, die durch die Retentionszeiten t_r = 172 s, t_r = 341 s, t_r = 519 s und t_r = 843 s bestimmt sind. Die Substanzen bei 341 s, 519 s und 843 s wurden ausgewählt, weil sie die folgenden Eigenschaften in sich vereinen: Sie haben einen unangenehmen Geruch , sie sind vom Signal her intensitätsstark, deren Signal verändern sich mit dem Alter, sie kommen in allen Fetten vor.
Der Peak bei 172 s wird als Referenzpeak zum Normieren verwendet, um Dampfdruckschwankungen bei den Messungen kompensieren zu können.

Olfaktometrische Untersuchungen

Es ist zu beachten, daß der Geruchseindruck einer Einzelsubstanz von deren Intensität abhängig ist. So kann z.B. die Substanz bei der Retentionszeit 519 s (siehe Abriechchromatogramme) bei geringerer Konzentration einmal als grün (riecht nach frischem Gras) , bei höheren Konzentrationen als übel riechend eingestuft werden.
Die Fette Palmin und Sojaöl sind in den folgenden Tabellen (Tabelle 3.2 – 3.5) dargestellt:

a) Untersuchungen von Sojaöl, Alter 2h 5min

Die größten Peaks, sowie die Peaks mit dem stärksten Geruchseindruck sind markiert.

peak	Geruchseindruck	starker Geruch	großer peak
172	schwach		x
232	schwach übel		
327	stechend		x
341	stechend		x
436	riecht		
464	riecht		
519	grün		x
728	sehr übel	x	
848	stark	x	x
892	stark	x	
921	stark	x	
942	zitronig		
959	zitronig		
1055	verkokelter Käfer	x	
1130	grün		
1150	grün	x	
1400-1600	stark	x	
1800-1900	grün	x	

Tabelle 3.2: Olfaktorische Untersuchung an Sojaöl, Alter 2h 5min

b) Untersuchungen von Palmin, Alter 1h 50min

Die größten Peaks, sowie die Peaks mit dem stärksten Geruchseindruck sind markiert.

peak	**Geruchseindruck**	**starker Geruch**	**großer peak**
172	schwach		x
228	riecht		x (Doppelpeak)
235	riecht stärker		x (Doppelpeak)
332	riecht		
345	riecht übel		x(Doppelpeak)
345	riecht übel		x(Doppelpeak)
416	riecht minimal		
440	riecht		
477	riecht sehr übel	x	
503	riecht		
519	stark grün	x	x
606	schwach		
643	schwach		
681	sehr übel	x	
706	riecht		
728	stechend, verkokelt		x
848	verkokelte Raupe	x	x
859	Pilz		
945	zitronig		
1058	verkokelter Käfer		
1127	leichter Geruch		
1150	zitronig		
1227-1253	sehr übel, stechend		

Tabelle 3.3: Olfaktorische Untersuchung an Palmin, Alter 1h 50min

c) Untersuchungen von Palmin, Alter : 25h 30min

Die größten Peaks, sowie die Peaks mit dem stärksten Geruchseindruck sind markiert.

peak	**Geruchseindruck**	**starker Geruch**	**großer peak**
142	schwach		
172	schwach, alkoholig		x
219	karamelartig		
228	übelriechend		x(Doppelpeak)
235	übelriechend		x(Doppelpeak)
280	schwach		
312	leicht stechend		
332	stärker stechend		
345	sehr übel	x	x
416	stechend		
440	schwach		
477	stark stechend	x	
493	übel		
503	unangenehm		
520	sehr unangenehm	x	x
606	schwach		
660	schwach		
668	stark stechend	x	
706	sehr stark stechend	x	x
728	verkohlt	x	x
848	verkohlte Raupe		
877	schwach alkoholig		
880	pilzartig		
918	süßlich		x
945	zitronig	x	x
1035	schwach		
1056	Raupe		
1091	pilzartig		
1150	unangenehm		x
1220-1250	sehr übel	x	
1260	schwach		
1550-1600	schwach		

Tabelle 3.4: Olfaktorische Untersuchung an Palmin, Alter 25h 30min

GC/MS – Messungen an den Fetten Palmin und Cremana

Die folgende Tabelle (Tabelle 3.5) zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der Abriechuntersuchungen, der GC/FID – Messungen und der Messungen am Massenspektrometer. Die Tabelle enthält die identifizierten Substanzen, die aufgrund ihrer Peakhöhe als relevant betrachtet wurden. Untersucht wurde das Fett Palmin, welches 25 h 30 min im Trockenofen bei einer Temperatur von 180 °C thermisch gealtert wurde. Der FOS-Wert betrug + 12,7.

peak	Geruchseindruck	starker Geruch	Substanz	großer peak
142	schwach		Acedaldehyd	
172	schwach, alkoholig		Pentan	x
219	karamelartig			
228	übelriechend			
233	-		2-Pentanon?	x
280	schwach			
312	leicht stechend			
332	stärker stechend			
345	sehr übel	x	Nicht identifiz. da Mehrfachpe-ak	x
351	-		3-Hexanon?	x
416	stechend			
440	schwach			
477	stark stechend	x		
493	übel			
503	unangenehm			
520	grün	x	Hexanal	x
606	schwach			
660	schwach			
668	stark stechend	x		
706	sehr stark stechend	x	2-Heptanon?	x
728	verkohlt	x	Nicht identifiz. da Mehrfachpe-ak	x
848	verkohlte Raupe			
877	schwach alkoholig			
880	pilzartig			
918	süßlich		Nicht identifiz. da Mehrfachpe-ak	x
945	zitronig	x	Nicht identifiz. da Mehrfachpe-ak	x
1035	schwach			
1056	Raupe			
1091	pilzartig			
1150	unangenehm		Nicht identifiz. da Mehrfachpe-ak	x
1220-1250	sehr übel	x		
1260	schwach			
1550-1600	schwach			

Tabelle 3.5: Ergebnis der GC/FID, GC/MS und der olfaktorischen Untersuchung am Beispiel von Palmin, welches 25 h 30 min (FOS + 12,7) gealtert wurde

Die gefundenen Substanzen sollen dazu dienen, ein Rekalibrationsgemisch für die Sensoren herzustellen.

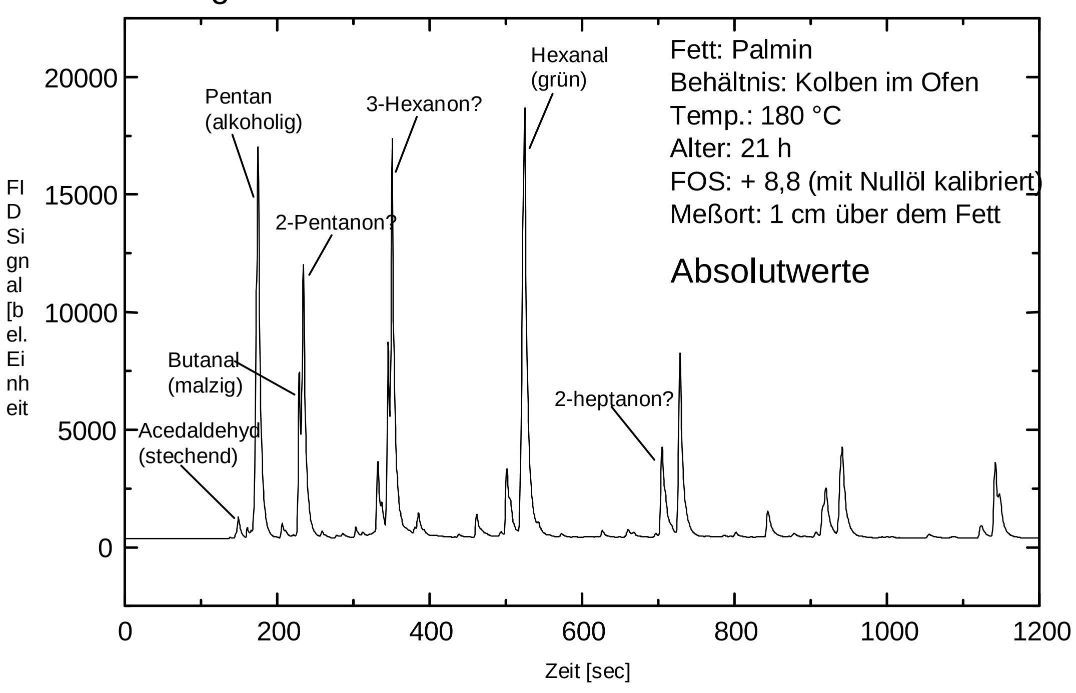


Abb. 3.23: FID – Diagramm von Palmin. Eingetragen sind die mittels GC/MS identifizierten Peaks und der Geruchseindruck der jeweiligen Komponente.

In der Abb. 3.23 sind die in der DFA in München identifizierten (bzw. vermuteten) Stoffe jeweils an die zugehörigen Peaks für einen GC-Lauf von 21 h altem Palmin geschrieben. Einige Peaks konnten nicht identifiziert werden (in der Abb. mit „?“ gekennzeichnet) (siehe Tabelle 3.5), da hier mehrere Stoffe zu fast gleichen Retentionszeiten eluierten.

Abb. 3.29 zeigt einen GC-Lauf von ca. 3 h altem Biskin mit dem HR/GC-SOMSA – System. Der Sensor GGS 5000 von UST scheint offenbar auf 3-Hexanon und Hexanal anzusprechen. Abb.3.30 zeigt einen GC-Lauf von ca. 17 h altem Palmin mit dem HR/GC-SOMSA – System. Der ST-MW3 spricht hier auf keinen der identifizierten Stoffe an. Nach Aussagen von Herrn Dr. Hofmann von der DFA ist es nicht möglich, in einem Schnellversuch die schwerflüchtigen, nur in Spuren vorkommenden Stoffe zu identifizieren, auf die der ST-MW3 anspricht. Dazu sind sehr aufwendige olfaktorische Analysen notwendig.

Zusammenfassung aus „Ermittlung von Leitsubstanzen für die Fettalterung“

Es wurde die Qualitätsveränderung verschiedener Fette und Öle bei thermischer Belastung untersucht

Meßmethoden:

- Headspace-GC → 4 alterungsrelevante Substanzen:

↓

t_r = 172 s als Referenzpeak zum Normieren;

t_r = 341 s, t_r = 519 s und t_r = 843 s haben einen unangenehmen Geruch , sie sind intensitätsstark, sie verändern sich mit dem Alter, sie kommen in allen Fetten vor.

- Foodoil-Sensor → Dielektrizitätskonstante → polare Anteile im Fett
- HR/GC - SOMSA System → Sensoren:

↓

UST 3000, UST 5000, ST-MW 3, AF-56, SP-11, TGS 2610, TGS 822 ausgewählt

↓ hervorzuheben:

Der UST 3000 reagiert selektiv praktisch nur auf die leichtflüchtige Substanz bei t_r = 172 s → dominiert bei allen frischen Fetten

Der UST 5000 reagiert bevorzugt auf mittelflüchtige Substanzen, deren Anteil mit zunehmendem Fettalter größer wird

Der ST-MW 3 reagiert nur auf schwerflüchtige Substanzen, die nur bei altem Fett auftreten.

↓ Meßkonzept

Fettalter = Signal UST 5000 bzw. ST-MW 3 / Signal UST 3000

↓

durch die Verhältnisbildung wird die Geruchsabschwächung durch zunehmende Polymerisation des alternden Öls kompensiert.

Einfluß der Fetthärtung auf die Fettalterung am Beispiel von Erdnußöl und Erdnußfett

Um die thermische Stabilität bzw. Fritiertauglichkeit von Ölen zu erhöhen, erfolgt beim Hersteller eine Härtung der Öle durch Hydrierung zu gehärteten Fetten. Da die Hersteller i. A. keine näheren Angaben zur Zusammensetzung ihrer Fritierfette machen, besteht der Wunsch, wenigstens pauschal etwas über den Einfluß der Fetthärtung auf die thermische Stabilität der Fritierfette zu lernen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Tatsache wichtig, daß neben gehärteten und ungehärteten Fetten zunehmend teilgehärtete Fette eingesetzt werden.

Ein Gespräch mit Küchenchef Brose von der Neuen Mensa der Universität Gießen zu diesem Thema ergab: Heutzutage wird bevorzugt halbgehärtetes Fett verwendet. In der Mensa wird z. Zt. folgendes Fritierfett verwendet:

Hanker
Halbflüssiges Siedefett
100 % Pflanzenfett (ungehärtet)
zum Fritieren und Braten
Heinrich Hanker
Lebensmittelwerke GmbH & CoKG

Dies wird zum Fritieren von Pommes frites, Schnitzel usw. verwendet. Halbflüssiges Fritierfett wird aus folgenden Gründen verwendet: Das Fett läuft relativ gut aus den 10 Liter Eimern, in denen es angeliefert wird. Im Gegensatz dazu muß gehärtetes Fett erst etwas erhitzt werden, um es aus dem Eimer zu entnehmen. Dies ist jedoch unter Umständen mit einer nicht unerheblichen Brandgefahr verbunden. Andererseits kann das halbflüssige Fett aufgrund seiner geringeren Viskosität besser vom Fritiergut abfließen, so das z.B. die Pommes frites trokkener sind, d.h. weniger Fett enthalten , was sowohl aus ästhetischen als auch aus gesundheitlichen Gründen vorteilhaft ist. Allerdings sollte auf den höheren Preis halbgehärteten Fettes hingewiesen werden.

In der Neuen Mensa der Universität Gießen wird an insgesamt drei Durchlauffriteusen fritiert. Dabei werden zwei nur für Pommes frites, die andere für das restliche anfallende Fritiergut, insbesondere Schnitzel verwendet.
In der Durchlauffriteuse selbst herrscht ein Temperaturgradient entlang der Fritierstrecke. Dieser reicht von 220 °C Anfangstemperatur (für Pommes frites) am Einlauf der Pommes frites bis 180 °C Endtemperatur im Bereich, wo die Pommes frites die Friteuse verlassen.

Erfahrungsgemäß sind die Austauschintervalle des Fritierfettes abhängig von der Menge der fritierten Pommes frites, die wiederum vom aktuellen Speiseplan abhängt. Sind Pommes frites nur als Beilage im Speiseplan (eine Portion sind 200 g), dann wird das Fett einmal pro Woche ausgetauscht, andernfalls, wenn sie explizit in einem Menü enthalten sind zwei mal pro Woche. Dann sind etwa zwei- bis dreitausend Portionen á 200 g durch das Fett gelaufen (Fettmenge in der Friteuse: 10 Eimer á 10 kg).

Nach Angaben von Herrn Brose ist das Austauschintervall nicht nur abhängig von der Menge der fritierten Pommes frites sondern auch von der Sorte der verwendeten Pommes frites. Dies liegt daran, daß sich die verschiedenen Kartoffelsorten in ihrem Stärkegehalt unterscheiden (nur die wenigsten Kartoffelsorten eignen sich zum Fritieren). Die Kartoffelstärke verursacht eine Satzbildung am Friteusenboden, die die Fettalterung beschleunigt, je nachdem, wie hoch der Stärkegehalt der verwendeten Pommes frites ist.

Als praktisch einziges Austauschkriterium für gebrauchtes Fritierfett wird an der Mensa die Färbung des Fritierfettes herangezogen. Schnelltests bzw. Analysengeräte werden nicht verwendet bzw. stehen aus Kostengründen nicht zur Verfügung.

Am Beispiel von Erdnußfett bzw. Erdnußöl derselben Charge wurde der Einfluß der Härtung auf die thermische Fettalterung untersucht, wobei GC/FID-, FOS-Messungen und eine Geruchsbeurteilung durchgeführt wurden.

Die Abb. 3.24 zeigt stellvertretend für die GC/FID - Messungen die Alterung von Erdnußöl. Dargestellt sind die Peakhöhen der Substanzen bei der Retentionszeit t_R = 341 s, der FOS-Wert und die Geruchsbewertung jeweils in Abhängigkeit vom Alter des thermisch belasteten Fettes.

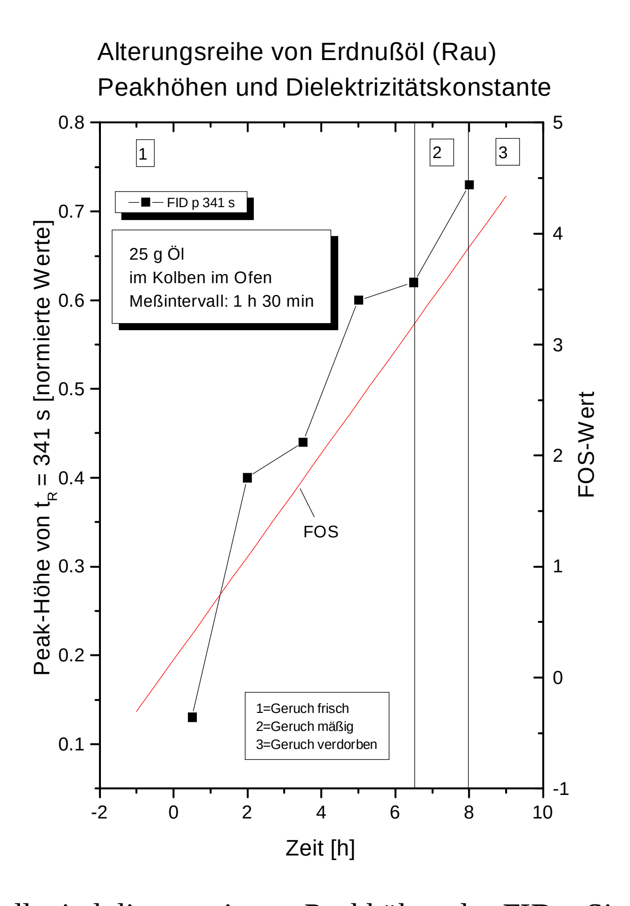


Abb. 3.24: Dargestellt sind die normierten Peakhöhen des FID – Signals bei t_R = 341 s, die Regressionsgerade des FOS und die Geruchsbeurteilung

Abb. 3.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten von Erdnußöl und Erdnußfett. Man erkennt, daß die Härtung praktisch keinen Einfluß auf die DK und damit die polaren Anteile im Fett hat. Falls überhaupt eine Tendenz ablesbar ist, so verläuft die Kurve für das gehärtete Erdnußfett sogar noch oberhalb der Kurve für das Erdnußöl, während eher die umgekehrte Tendenz zu erwartet war (Bem.: Da der oxidative Angriff bevorzugt an einem an der Doppelbindung benachbarten Wasserstoffatom stattfindet, wäre zu erwarten, daß ein gehärtetes Fett aufgrund seiner geringen Anzahl von Doppelbindungen langsamer oxidiert als

das korrespondierende ungehärtete Öl. Dabei ist zu beachten, das bei den hohen hier angewandten Temperaturen andere Reaktionswege bevorzugt sein können.)

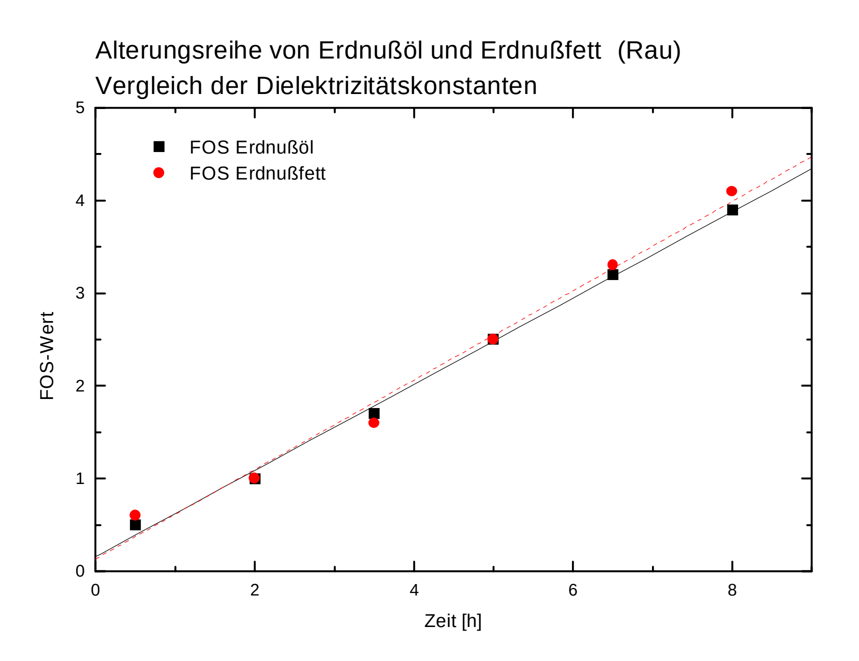


Abb. 3.25 Verlauf des FOS – Wertes mit der Fettalterungsdauer

In Abb. 3.26 findet man sogar bestätigt, daß das Erdnußfett vom subjektiven Geruchseindruck her schneller altert. Bei höherem Alter (8 Stunden) allerdings setzt beim Erdnußöl eine beschleunigte Alterung bezüglich des Geruchseindruckes ein.

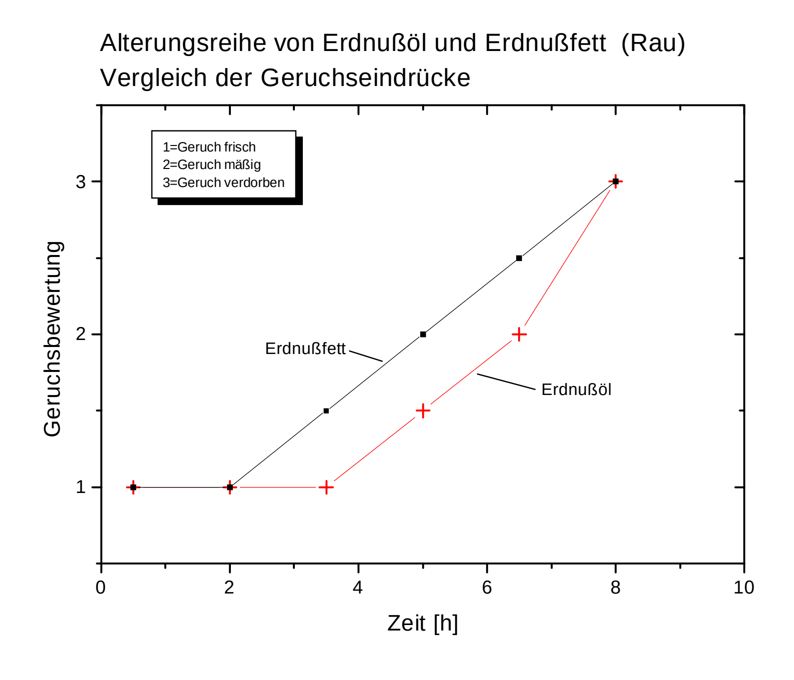


Abb. 3.26: Zeitliche Entwicklung des Gesamtgeruchseindrucks

Auch die GC/FID-Daten (Abb. 3.27) bestätigen wie erwartet den Geruchseindruck, daß zunächst das Erdnußfett schneller altert, bis bei hohem Alter eine beschleunigte Alterung des Erdnußöls einsetzt.

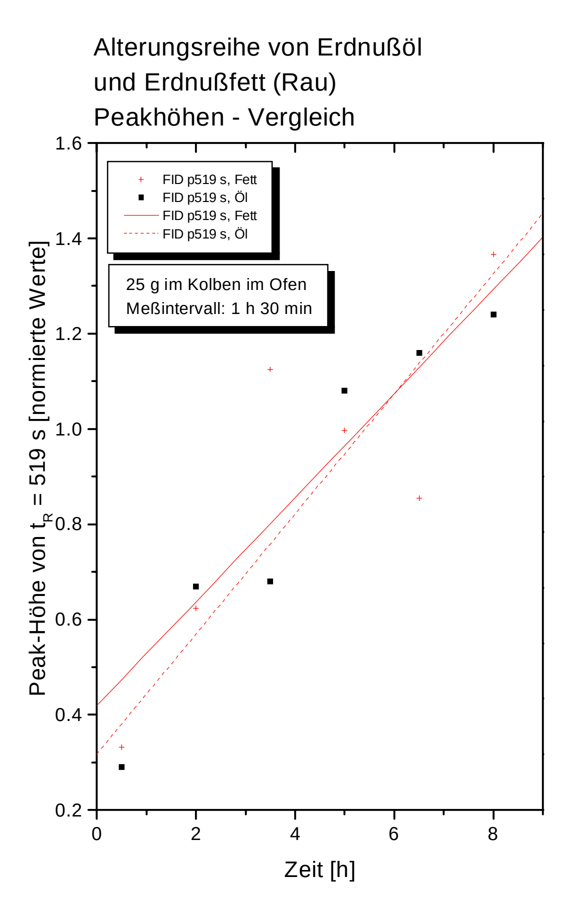


Abb. 3.27: Vergleich der Peakhöhen – Regressionsgeraden des FID – Signals bei t_R = 519 s

Daß hier ein Zusammenhang zwischen dem Gesamtgeruchseindruck des Fettes und der Peakhöhe der Substanz bei t_R = 519 s besteht, folgt aus unseren olfaktorischen Untersuchungen (s.o.), wo die Substanz bei t_R = 519 s als übelriechend identifiziert wurde. Da der Anteil dieser Substanz im Headspace relativ hoch ist (größter Peak) und deren Anteil mit zunehmendem Alter ebenfalls zunimmt, liegt der Schluß nahe, daß der Gesamtgeruchseindruck mit der Peakhöhe bei t_R = 519 s korreliert sein muß.

Charakterisierung von Halbleitergassensoren mit dem HRGC/SOMSA - System

Es wurden die im Kapitel „Experimentelles“ beschriebenen Sensoren gemessen, wobei die Heizspannungen der Sensoren und damit die Sensoroberflächentemperaturen variiert wurden. Es wurde mit unterschiedlichen Fetten und mit Fetten unterschiedlichen Alters gearbeitet. Die Sensoren verhielten sich im Einzelnen wie folgt:

GGS 3000 :

Der Sensor GGS 3000 , der normalerweise für die Detektion von Methan eingesetzt wird, reagiert bei einer Heizspannung von 4V und 6V selektiv auf den peak mit der Retentionszeit 172 Sekunden (Pentan), der sowohl im frischen, als auch im ranzigen Fett auftritt.
Bei einer Heizspannung von 4V ist das Signal bei frischem und altem Fett etwa gleich hoch, bei einer Heizspannung von 6V ist das Signal zur absoluten Menge der Substanz korreliert.

GGS 5000 :

Der Sensor GGS 5000 reagiert kaum auf den Peak bei t_R = 172 s, detektiert dafür aber sehr gut die mittelflüchtigen Substanzen mit Retentionszeiten im Bereich zwischen 500 und 1000 Sekunden. In Kombination mit dem Sensor GGS 3000 kann aus dem Verhältnis der beiden Sensoren eine Aussage über das Verhältnis der mittelflüchtigen Substanzen zur Substanz bei t_R = 172 s gewonnen werden. Da die Menge der mittelflüchtigen Substanzen mit dem Fettalter korreliert ist, führt diese Methode zur einer Vorhersage über das Fettalter.

Die anderen Sensoren der Firma UST kamen nicht in die nähere Auswahl, da sie keine neuen Selektivitäten aufzeigen konnten.

AF - 56 :

Der Sensor AF 56 wird als Sensor zur Detektion von Propan / Butan verwendet. Er ist mit dem Sensor GGS 3000 zu vergleichen und detektiert ebenfalls den peak bei t_R = 172 s, Zusätzlich reagiert er jedoch auch noch auf mittelflüchtige Substanzen.
Die Sensitivität auf den peak bei t_R = 172 s kann durch Erhöhen der Heizspannung von 4V auf 6V heraufgesetzt werden.

Der Sensor AF 63 der Firma weist keine besonderen Selektivitäten auf und wird nicht weiter betrachtet.

SP - 11 :

Der Sensor SP -11 reagiert auf alle Substanzen mit Retentionszeit unter 1000 Sekunden . Bei einer Heizspannung von 4V reagiert er gut auf den peak 512. Durch Erhöhen der Heizspannung auf 6V kann man erreichen, daß die Signalhöhen bei neuem und altem Fett sehr stark unterschiedlich ausfallen.

Die anderen Sensoren der Firma FIS werden nicht weiter betrachtet. Sie liefern keine Selektivitäten, ferner sind die Meßsignale sehr verrauscht.

TGS 2610 :

Der Sensor TGS 2610 ist bei Heizspannungen im Bereich von 2V bis 6V sensitiv auf flüchtige Fettzersetzungsprodukte.
Bei einer Heizspannung von 4V ist die Selektivität auf den peak bei t_R = 172 s am größten. Bei einer Heizspannung von 6V ist das Signalmuster bei neuem und altem Fett sehr ähnlich. Bei dieser Heizspannung kann somit keine Aussage über das Fettalter getroffen werden.

TGS 822 :

Der Sensor TGS 822 ist bei einer Heizspannung von 4V sehr gut für die Detektion der Substanzen im Bereich zwischen 172 und 728 Sekunden Retentionszeit geeignet, da die Signalhöhen bei altem Fett um den Faktor 4 bis 8 höher liegen, als bei neuem Fett.
Betriebt man den Sensor mit einer Heizspannung von 6V, so ist dieser Effekt immer noch vorhanden, fällt jedoch geringer aus.

ST-MW 3 :

Die Sensoren der Reihe ”cooking control” werden für die Detektion von Küchenabluft in Dunstabzugshauben etc. eingesetzt.
Der Sensor ST-MW 3 liefert keine Signale bei der Messung von frischem Fett. Untersucht man ihn dagegen beim Angebot von altem Fett, so reagiert er auf Substanzen mit Retentionszeiten von mehr als 1000 Sekunden.
Diese Substanzen treten nur bei altem Fett auf, weshalb der Sensor sehr gut zur Erkennung von altem Fett verwendet werden kann.

Eigenpräparationen :

Neben den kommerziellen Sensoren wurden auch Eigenpräparationen aus ZnO, SnO_2, WO_3 und TiO_2 untersucht.
Da sich keine neuen Selektivitäten im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Sensoren ergeben haben, die kommerziellen Sensoren aber unter weniger Aufwand in großen Stückzahlen erhältlich sind, wurden die Eigenpräparationen vorerst nicht weiterverfolgt.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 3.28, 3.29 und 3.30) zeigen die Reaktionen auf die aus der GC – Säule eluierenden Substanzen für die Sensoren GGS 3000, GGS 5000 und ST-MW3. Mit dargestellt ist der Verlauf des FID – Signals. Man beachte das Verhalten des ST-MW3. Wie schon oben erwähnt reagiert er auf Substanzen, die sehr spät eluieren, d.h. schwerflüchtig sind. Erstaunlich ist zunächst, daß er deutlich auf Substanzen reagiert, die vom FID nicht mehr detektiert werden. Dies deutet darauf hin, daß diese Substanzen in sehr kleinen Konzentrationen über dem Fett vorliegen und bestätigt damit die Tatsache, daß es gerade diese gering konzentrierten Stoffe sind, die zum Geruchseindruck eines Lebensmittels beitragen können.

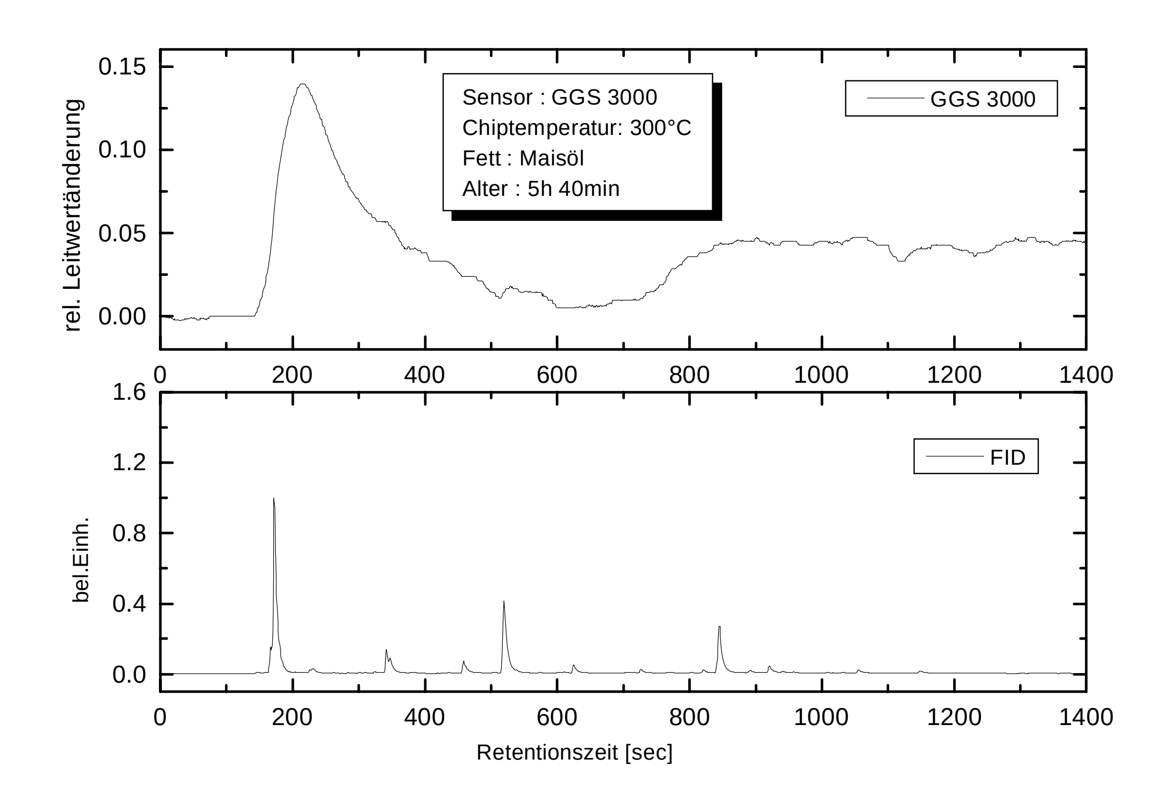


Abb. 3.28: HR/GC – SOMSA Lauf für den GGS 3000

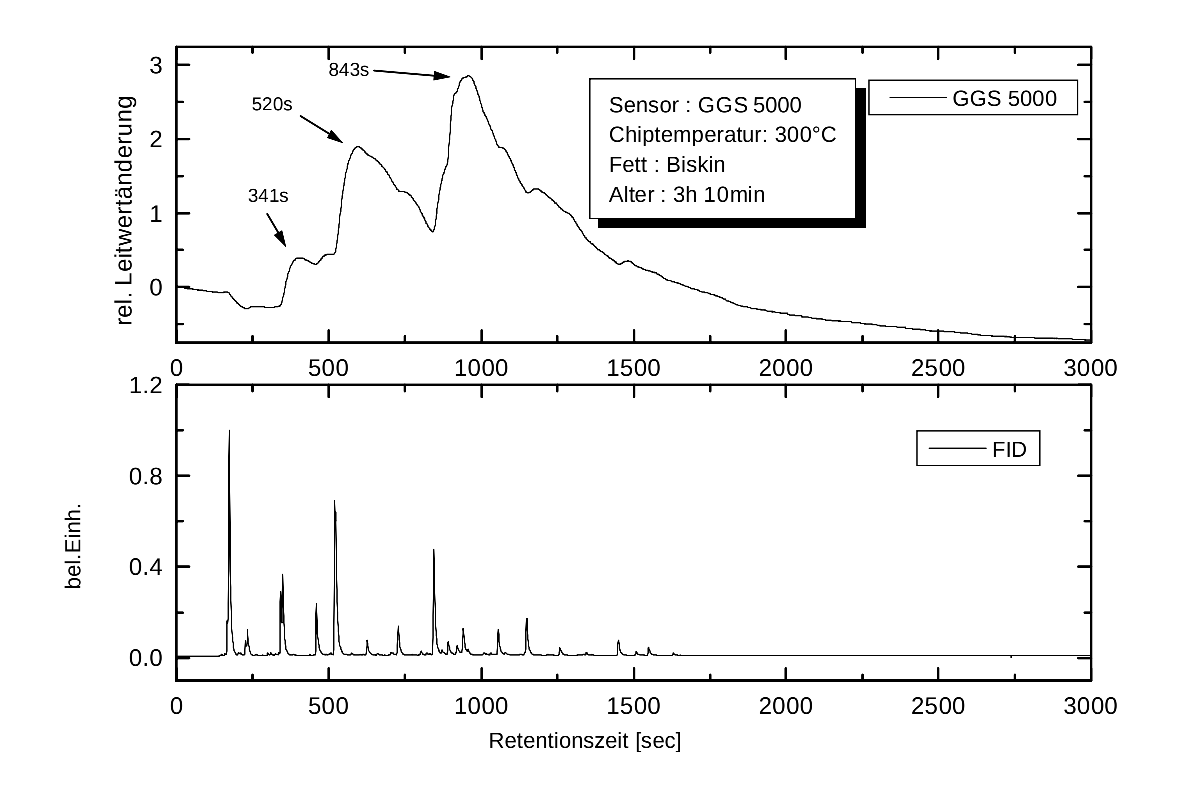


Abb. 3.29: HR/GC – SOMSA Lauf für den GGS 5000

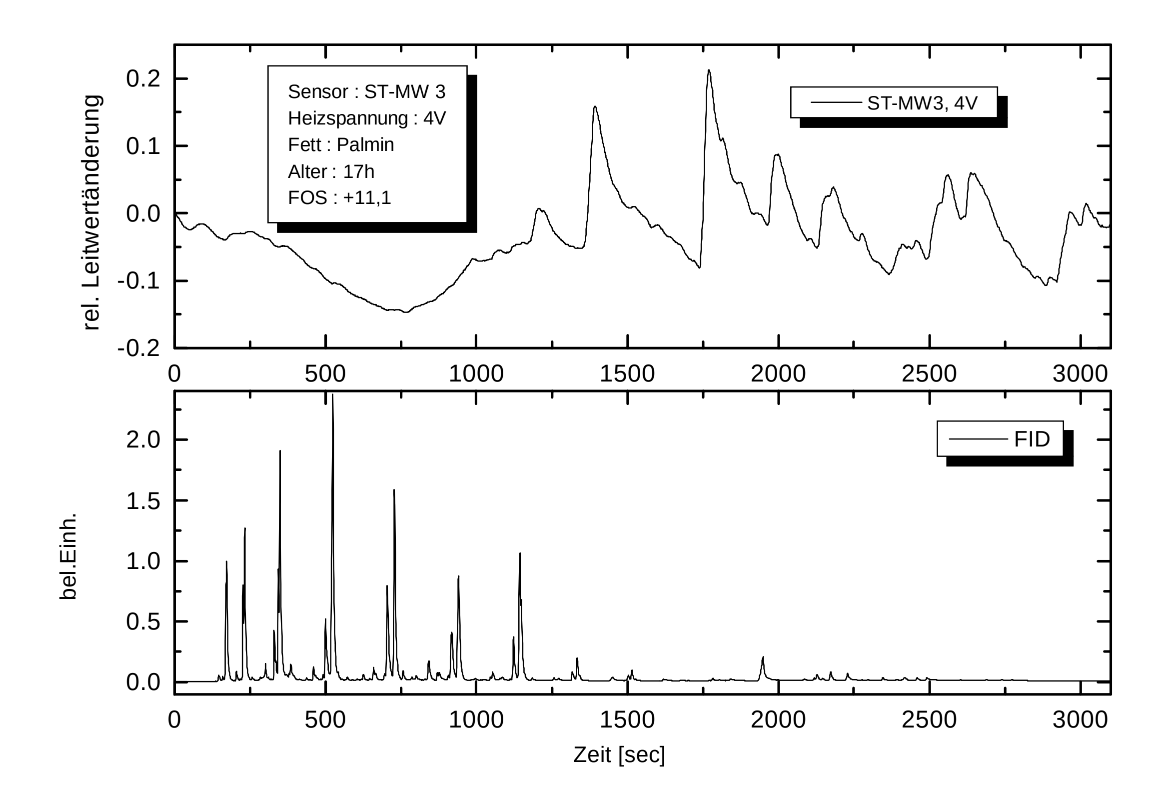


Abb. 3.30: HR/GC – SOMSA Lauf für den ST-MW3

Aus den HR/GC - SOMSA sind die folgenden Sensoren als brauchbar hervorgegangen und wurden für die Untersuchung an realem Fett in die nähere Auswahl genommen:
GGS 3000, GGS 5000, ST-MW 3, AF-56, SP-11, TGS 2610, TGS 822.

Als bemerkenswert sind die Sensoren GGS 3000, GGS 5000 und ST-MW 3 hervorzuheben, da sie folgende nützliche Eigenschaften aufweisen:
Der UST 3000 reagiert selektiv praktisch nur auf die Substanz bei t_r = 172 s. Diese leichtflüchtige Substanz dominiert bei allen frischen Fetten. Der UST 5000 reagiert bevorzugt auf mittelflüchtige Substanzen, deren Anteil mit zunehmendem Fettalter größer wird. Der ST-MW 3 reagiert nur auf schwerflüchtige Substanzen, die nur bei altem Fett auftreten.
Daraus leitet sich der folgende Entwurf für ein Meßkonzept ab:
Das Fettalter sollte sich aus dem Verhältnis des Signals vom Sensor UST 5000 bzw. ST-MW 3 zum Sensor UST 3000 ableiten lassen, da durch die Verhältnisbildung die Geruchsabschwächung durch zunehmende Polymerisation des alternden Öls kompensiert wird.
Dieses Meßkonzept soll mit Hilfe der genannten Sensoren über realem Fett einer handelsüblichen Friteuse verifiziert werden.

Messungen über realem Fett unter Fritierbedingungen

Messung mit der Sensorplatte – thermische Alterung des Fettes Cremana in der Friteuse

Rohdaten der Sensoren

Zunächst werden die Gassensoren über der Friteuse untersucht, wobei noch kein Fritiergut eingebracht wird, d.h. das Fett wird nur thermisch belastet.

Die Abb. 3.31 zeigen die Sensor - Rohdaten der Sensoren GGS 3000 (UST) GGS 5000 (UST), ST-MW 3 (FIS), AF-56 (Pewatron), SP-11 (FIS) und TGS 2610 (Figaro) für eine solche Messung.

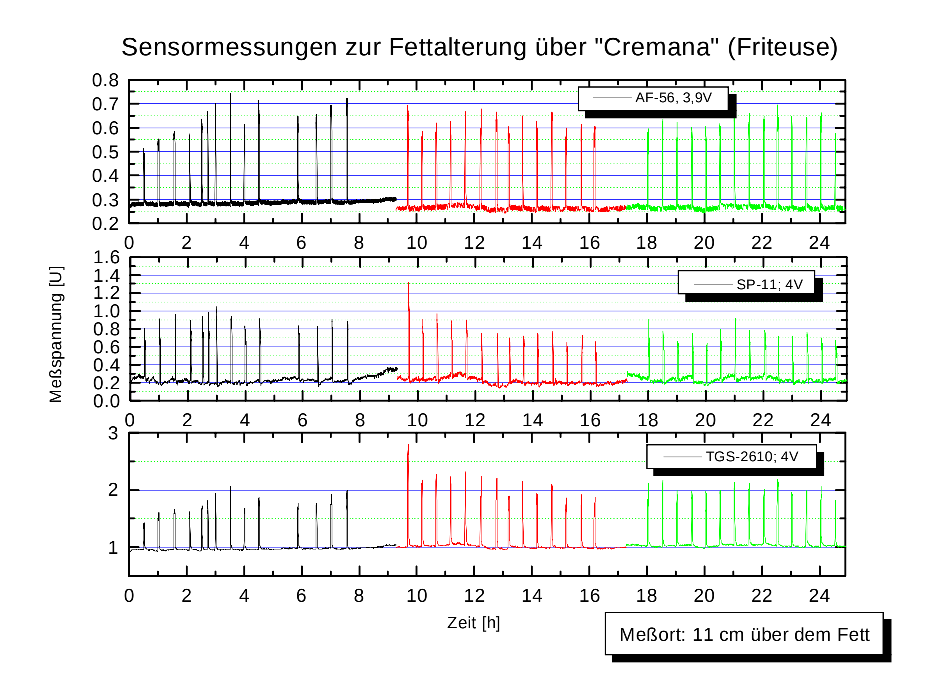


Abb. 3.31: Rohdaten einer Messung mit der Sensorplatte. Dargestellt sind die Sensoren AF-56, SP-11 und TGS 2610

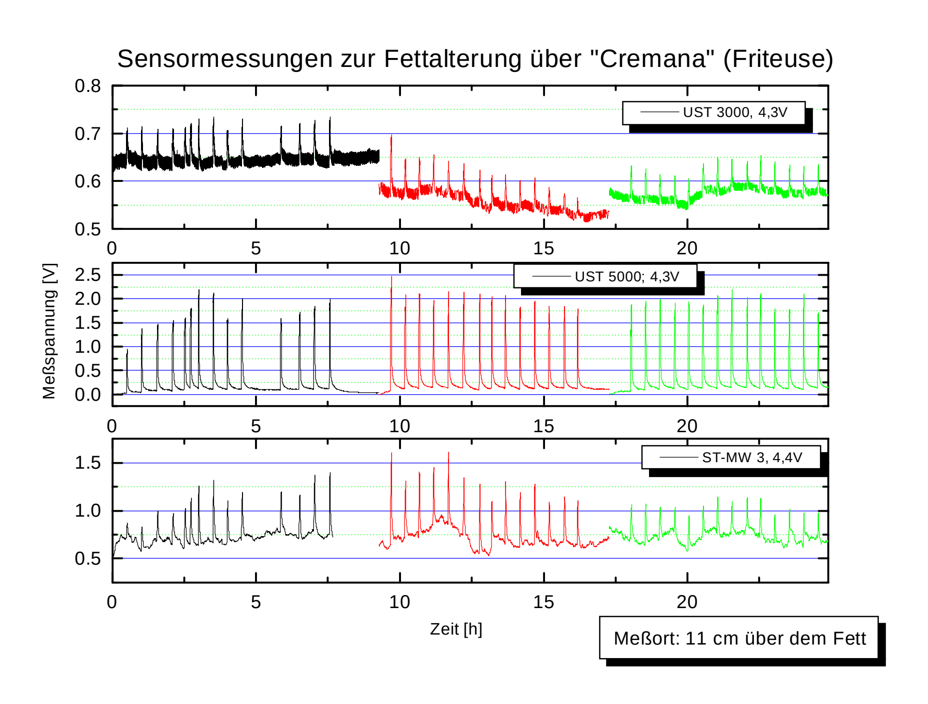


Abb. 3.32: Rohdaten einer Messung mit der Sensorplatte. Dargestellt sind die Sensoren GGS 3000, GGS 5000 und ST-MW3

Die Datenaufnahme erfolgte mit dem noch nicht modifizierten Sensorkopf (d.h. nur Aluminiumplatte mit Sensoren).
Gemessen wurde jeweils ca. 8 Stunden an insgesamt drei Tagen, so daß sich eine Gesamtmeßdauer von knapp 25 Stunden ergibt. Der Meßablauf wurde im experimentellen Kapitel beschrieben. Die Sensorheizspannungen sind angegeben.
Die Höhe des Sensorkopfes über dem Fett betrug 11 cm (Oberkante der Friteuse).
Die Probe für die GC/FID-Messung wurde in gleicher Höhe über dem Fett entnommen.

FID – Signal und FOS - Wert

Die Abb. 3.33 und 3.35 zeigen den Verlauf des FOS-Wertes und des normierten FID-Signals für einen Peak in Abhängigkeit vom Alter des Fettes. Gewählt wurden die im Kapitel „Ermittlung von Leitsubstanzen für die Fettalterung“ gefundenen Peaks, die für das Fettalter charakteristisch sind. Man erkennt den bereits bekannten Anstieg der normierten Peakhöhen mit dem Alter, die für nicht allzu hohes Fettalter recht gut mit dem FOS – Wert korreliert ist. Bei höherem Fettalter beobachtet man ein allmähliches Abknicken in die Sättigung.

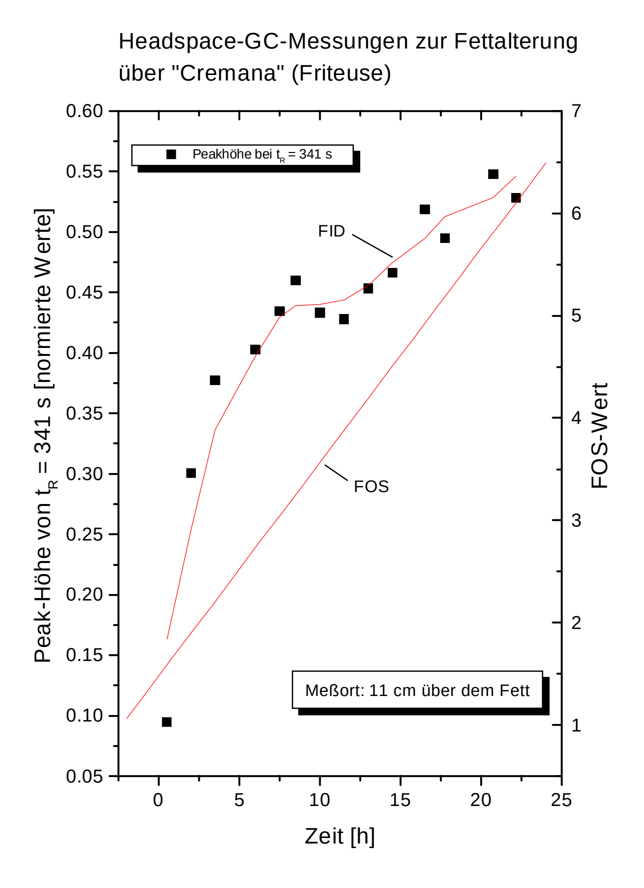


Abb. 3.33: Zunahme der normierten Peakhöhe bei t_R = 341 s mit dem Alter im Vergleich zum Anstieg des FOS

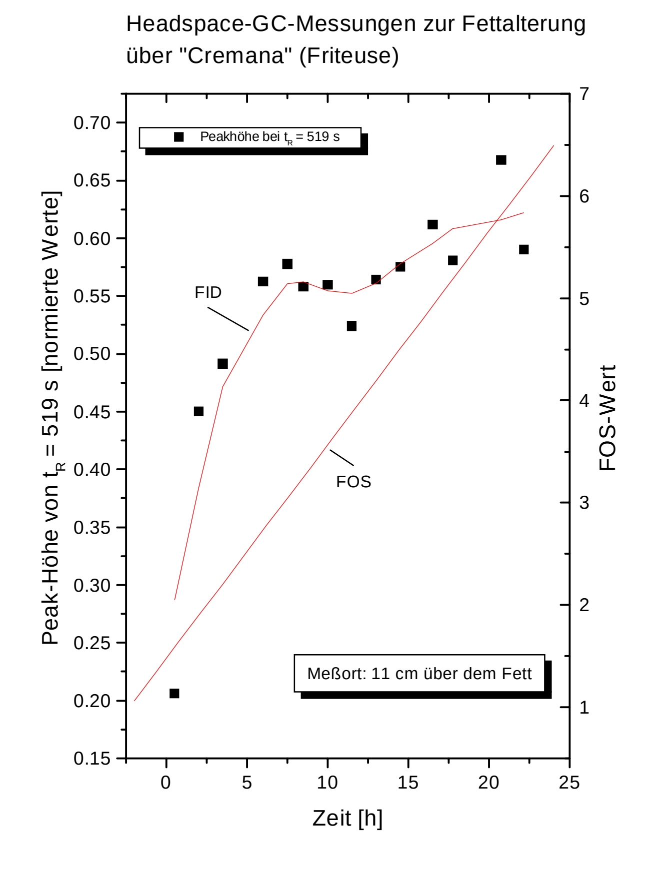


Abb. 3.34: Zunahme der normierten Peakhöhe bei t_R = 519 s mit dem Alter im Vergleich

zum Anstieg des FOS

FID – Signal und Signale ausgewählter Gassensoren
Die Abb. 3.35, 3.36 und 3.37 zeigen den Verlauf der GC/FID- und Sensorsignale.

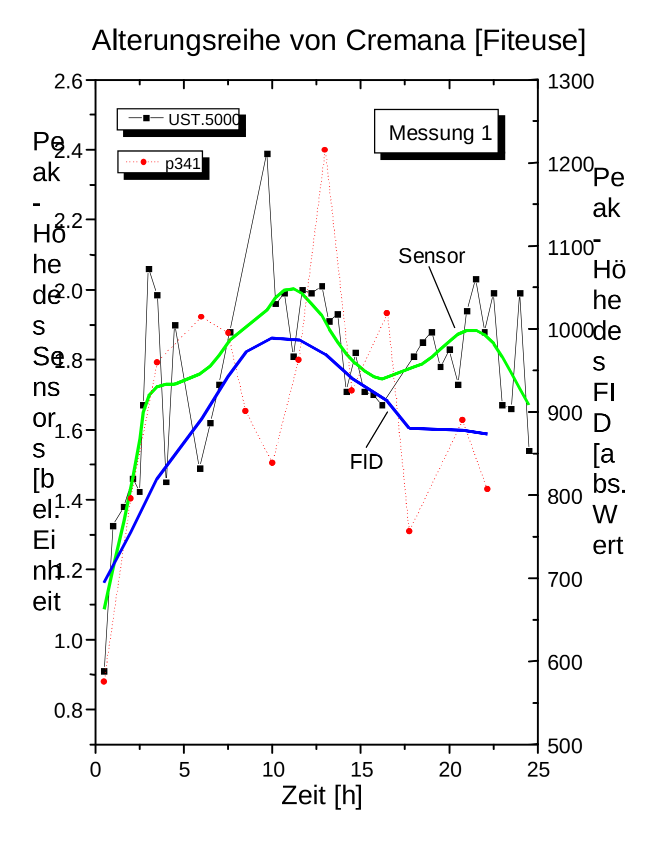


Abb. 3.35: Korrelation der absoluten Peakhöhe des GGS 5000 mit dem absoluten Peakhöhensignal des FID bei t_R = 341 s

Abb. 3.36: Korrelation der absoluten Peakhöhe des ST-MW3 mit dem absoluten Peakhöhensignal des FID bei t_R = 519 s. Zum Vergleich ist das Signal des GGS 3000 mit dargestellt

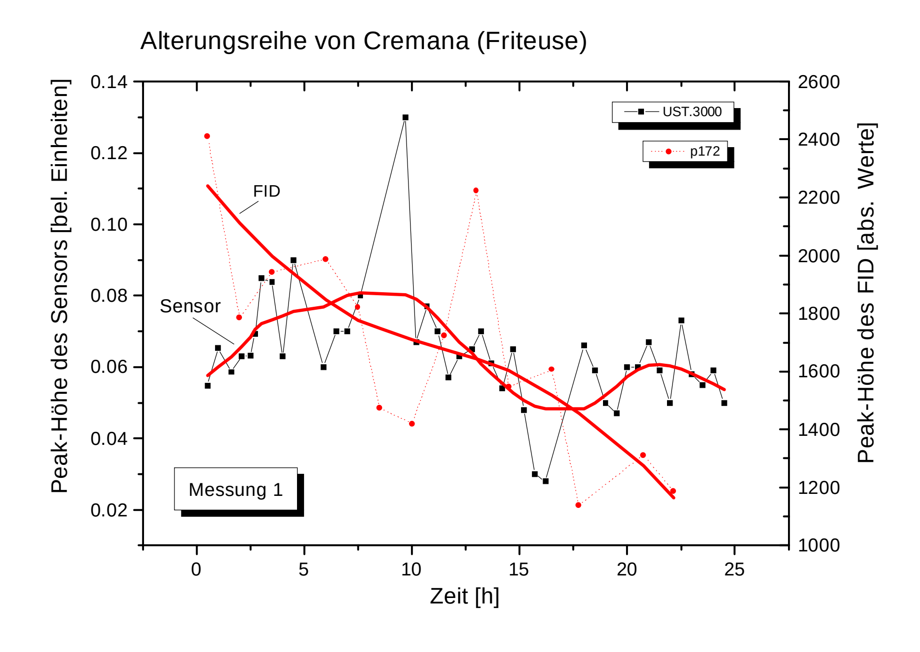


Abb. 3.37: Korrelation der absoluten Peakhöhe des GGS 3000 mit dem absoluten Peakhöhensignal des FID bei t_R = 172 s

Wie aus den HR/GC – SOMSA – Messungen (Abb. 3.29) zu erwarten, zeigt der *GGS 5000* eine sehr gute Korrelation zum FID – Signal bei der Retentionszeit t_R = 341 s, welche hier

beispielhaft gewählt wurde. Analoge Korrelationen existieren zu den FID – Signalen bei den Retentionszeiten t_R = 519 s und 843 s.

Der *ST-MW3* zeigt eine gute Korrelation zum FID – Signal bei t_R = 519 s (Hexanal). Dies mag zunächst nach den HR/GC – SOMSA – Messungen verwundern, da der Sensor im Bereich unterhalb t_R = 1000 s praktisch auf keine Substanz sensitiv ist. Dies legt den Schluß nahe, daß die schwerflüchtigen Substanzen, auf die der ST-MW3 reagiert mit den entsprechend leichtflüchtigeren Substanzen, mit Ausnahme von Pentan, korreliert sind.

Der *GGS 3000* zeigt die schwächste Sensitivität auf die Dämpfe des angebotenen Fritierfettes. Entsprechend den Ergebnissen der HR/GC – SOMSA – Messungen ist das Signal des Sensors mit dem FID – Signal bei t_R = 172 s (Pentan) korreliert. Wie aus den GC – FID – Messungen zu erwarten, bleibt das Signal des GGS 3000 praktisch konstant bzw. nimmt leicht ab, analog dem Signal des FID bei t_R = 172 s.

Messung mit dem modifizierten Sensorkopf unter Fritierbedingungen mit Pommes Frites als Fritiergut

Die Messungen wurden mit dem Sensorkopf aus Abb. 2.11 durchgeführt (Sensorplatte mit Alu – Blechen) Es wurden Sensormessungen zur Fettalterung des Fritierfettes „Cremana“ über einer handelsüblichen Friteuse mit vorgebackenen tiefgefrorenen Pommes Frites als Fritiergut durchgeführt.

Die Abb. 3.38, 3.39 und 3.40 zeigen die Rohdaten der Sensoren GGS 3000 (UST), GGS 5330 (UST), ST-MW 3 (FIS), AF-56 (Pewatron), SP-11 (FIS), TGS 2610 (Figaro) und TGS 822 (Figaro). Als Sensorheizspannungen wurden die in den Abbildungen angegebenen, aus den Headspace GC Messungen ermittelten optimalen Werte verwendet. Näheres zum Meßablauf findet sich in [Läm98].

Rohdaten der Messungen (Abb. 3.38 – 3.40):

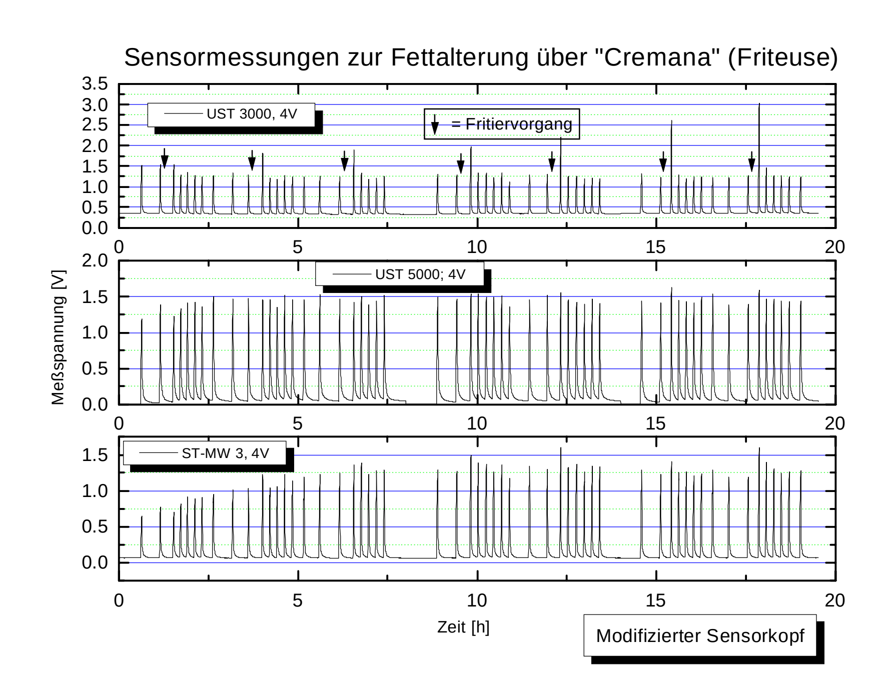


Abb. 3.38: Signale der Sensoren GGS 3000, GGS 5000 und ST-MW3

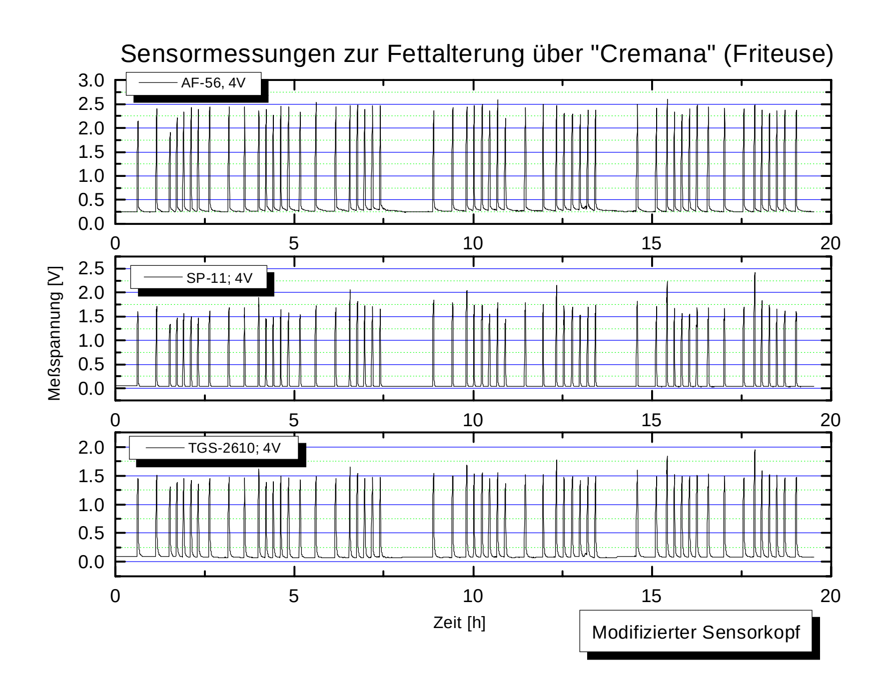


Abb. 3.39: Signale der Sensoren A F-56, SP-11 und TGS 2610

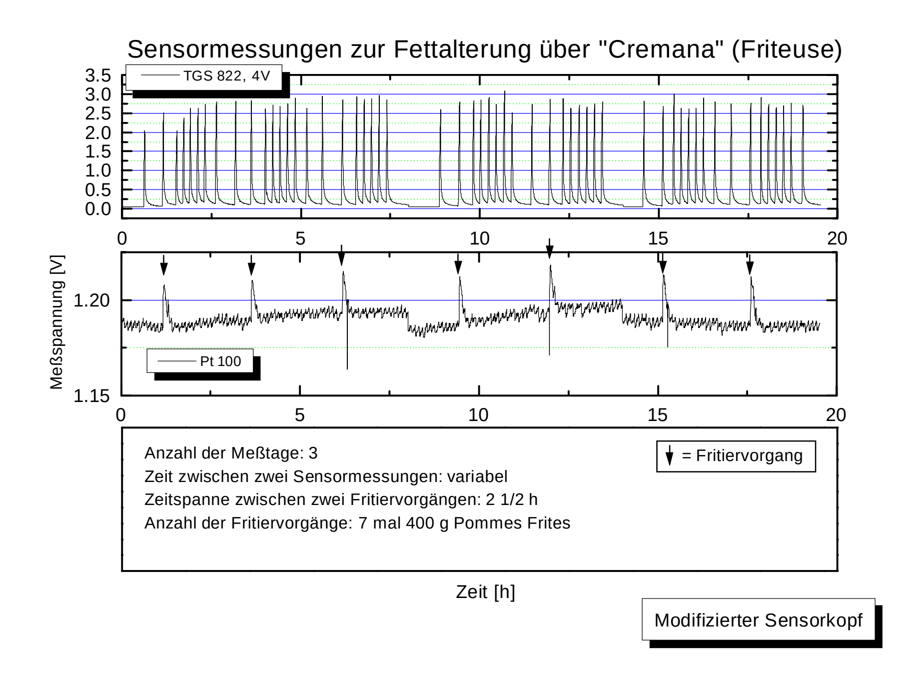


Abb. 3.40: Signale des GGS 3000 und des PT 100

Bestimmung der Peakhöhen:

Die Peakhöhen der Sensorsignale, bei den 2-minütigen Messungen, werden mit einem Programm zur Peakhöhenbestimmung ermittelt. Dieses Programm bestimmt die Lage des Fuß-

punktes und des Maximums eines Peaks und berechnet die Differenz des Signals am Maximum und Fußpunkt. Die Lage dieser Punkte wird über einen Steigungsentscheider ermittelt. Zuvor werden die Signale über 3 Meßpunkte gemittelt. Das Programm zur Peakhöhenbestimmung wird genauer in [Läm98] beschrieben.

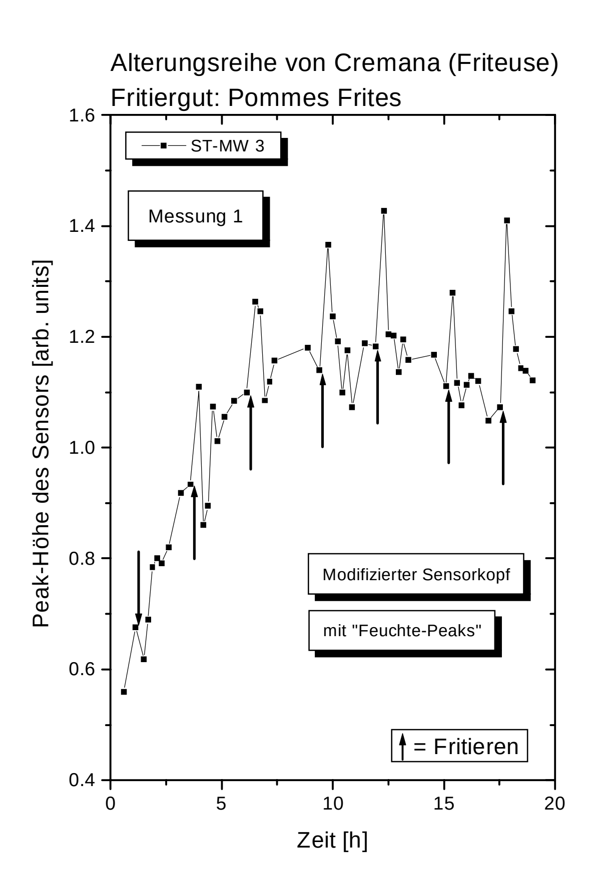


Abb. 3.41: Verlauf der absoluten Peakhöhe des ST – MW3

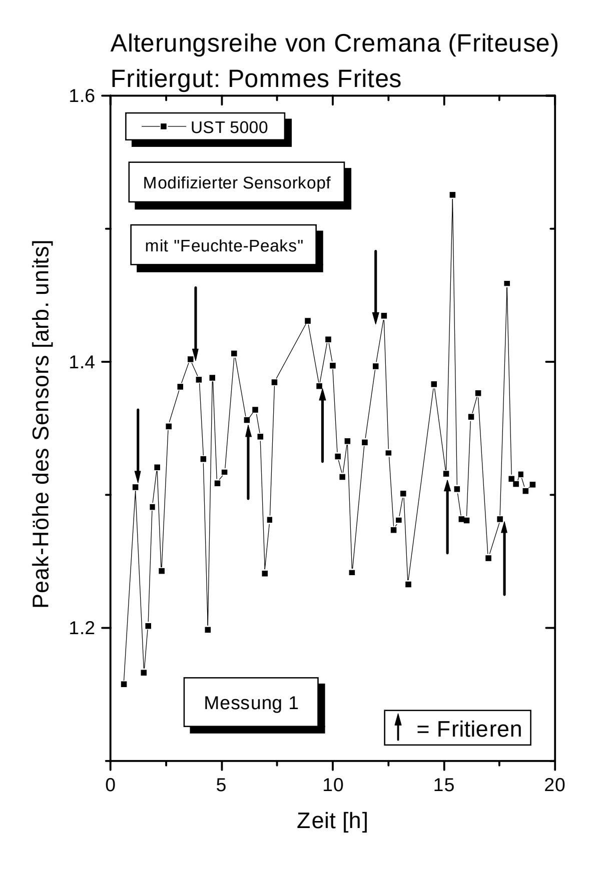


Abb. 3.42: Verlauf der absoluten Peakhöhe des GGS 5000

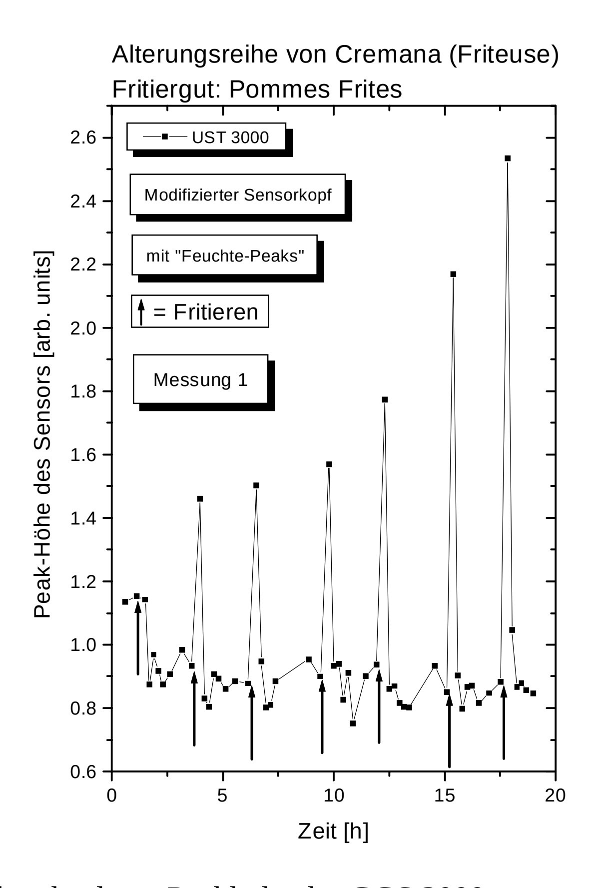


Abb. 3.43: Verlauf der absoluten Peakhöhe des GGS 3000

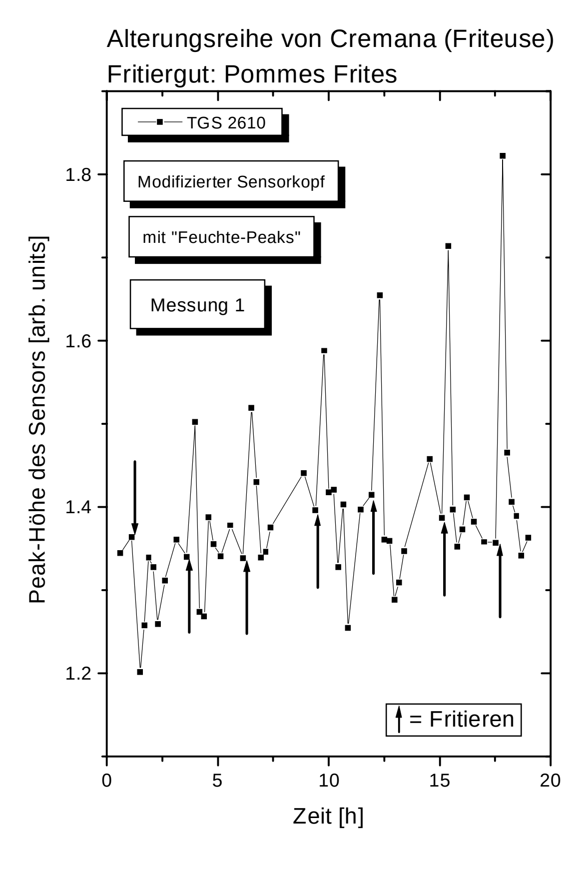


Abb. 3.44: Verlauf der absoluten Peakhöhe des TGS 2610

Die Abb. 3.41 – 3.44 zeigen die absoluten Peakhöhen der Sensoren in Abhängigkeit vom Fettalter. Die Pfeile zeigen jeweils an, wann fritiert wurde. Allen Sensoren gemeinsam ist die „anomale“ Reaktion auf eine Substanz, die direkt nach dem Fritieren aus dem Fett entweicht. Die Vermutung ist, daß es sich bei dieser Substanz um Wasser handelt, welches entweder in Form von Myzellen im Fett gespeichert ist oder als Dampfschicht nach dem Fritieren über dem Fett liegt.
Die Sensorreaktionen im einzelnen:
GGS 3000:
- reagiert mit starker Leitwerterhöhung auf die Substanz → typisch für Feuchte

GGS 5000:
- reagiert wie alle untersuchten Sensoren mit einer Leitwerterhöhung auf das Fett, allerdings reagiert er mit einer Leitwerterniedrigung auf die Substanz → ebenfalls typisch für Feuchte

Anhand der Sensordaten ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei der ausgasenden Substanz um Wasser handelt.
Die anderen Sensoren:
ST-MW3:
- reagiert mit Leitwerterhöhung auf Feuchte

SP-11:
- reagiert mit Leitwerterhöhung auf Feuchte

TGS 2610:
- reagiert mit Leitwerterhöhung auf Feuchte

TGS 822:
- reagiert erst längere Zeit nach dem Fritieren auf die Feuchte mit einer Leitwerterniedrigung (besser als „Rauschen nach unten“ zu bezeichnen)

AF 56:
- verhält sich ähnlich wie der TGS 822

Vergleiche hierzu auch [Ben98].

Um die Vermutung zu erhärten, daß es sich bei der ausgasenden Substanz um Feuchte handelt, wurden weitere Messungen durchgeführt, wobei sowohl mit einer Lambdasonde (Zirkoniumdioxidzelle) gemessen wurde (siehe Grundlagen, Fa. Pleva, Feuchte/Schaddampf Sensor FS 91), die normalerweise für Abluftfeuchtemessungen in Textiltrocknern eingesetzt wird als auch mit einem hochpräzisen Feuchtefühler auf Polymerbasis (Fa. Testo, Kompakt – Meßumformer zur Feuchte- und Temperaturmessung (hygrotest 6337.9741)).
Beim *Polymersensor* erfolgt die Feuchtemessung kapazitiv, d.h. ein Kondensator ändert seine Kapazität in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte. Der Sensor liefert ein Ausgangssignal, zwischen 0 ... 10 V, was einer relativen Feuchte von 0 ... 100 % r.F. entspricht. Der Polymersensor erwies sich bei den Messungen allerdings als ungeeignet, da das Feuchte- Signal oberhalb des Fritierfettes unterhalb von 2 % r.F. lag, was als Untergrenze des Fühlers angesehen werden kann. Ferner ist zu beachten, daß die maximale Betriebstemperatur des Fühlers bei 70 °C liegt, was bei einer Fettoberflächentemperatur von 180 °C kritisch sein kann.

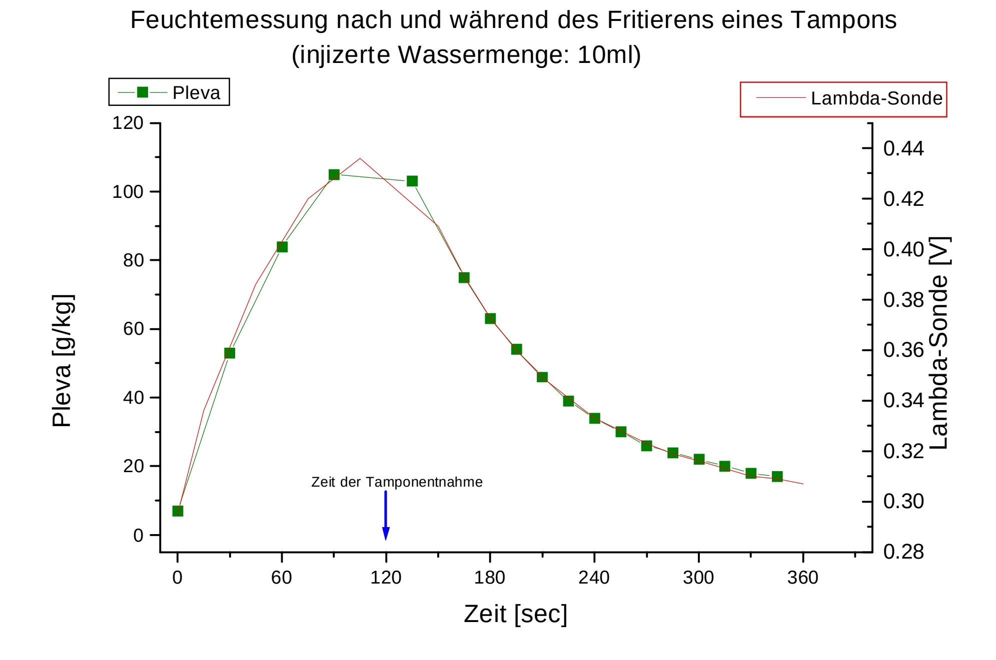


Abb. 3.45: Feuchteverlauf nach Fritieren eines Tampons mit 10 ml Wasserinhalt. Dargestellt sind das „verrechnete Signal“ des Pleva laut Analogausgang bzw. Display und das Rohsignal der Lambda - Sonde

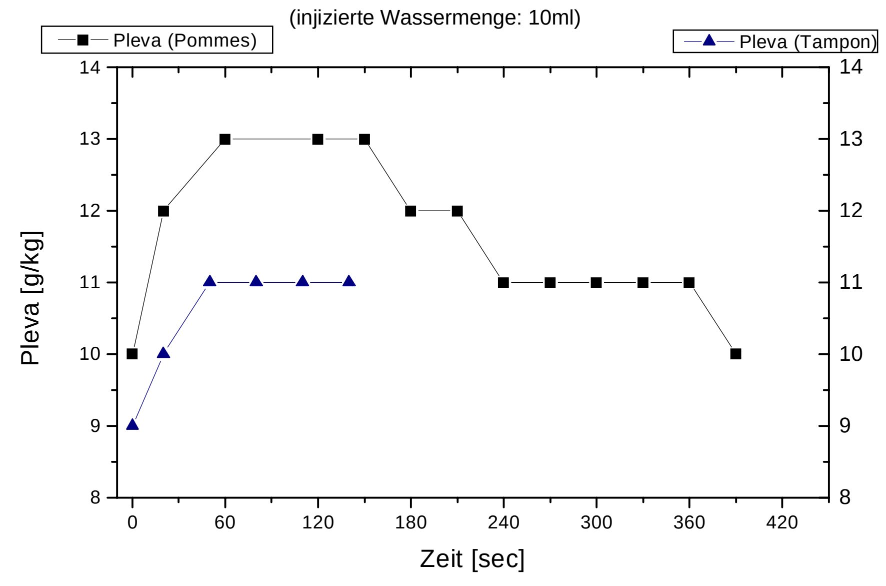
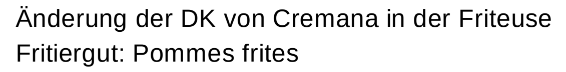


Abb. 3.46: Feuchteverlauf nach Fritieren von 200 g Pommes frites. Im Vergleich zum Verlauf beim Fritieren eines Tampons

Abb. 3.45 zeigt die Feuchteentwicklung während und nach dem Fritieren eines Tampons. Dieses Material wurde gewählt, weil es erlaubt, definiert Feuchte in das Fett einzubringen (hier 10 ml Wasser, welches mit einer Spritze in den Tampon injiziert wurde). Abb. 3.46 zeigt die Feuchteentwicklung nach dem Fritieren von 200 g Pommes Frites im Vergleich zum Tampon mit 10 ml Wasserinhalt. Der Meßkopf wurde hier jeweils erst nach dem Fritiervorgang über das Fett geschwenkt, was die im Vergleich zu Abb. 3.45 niedrigeren Feuchtewerte erklärt. Daß das Signal zunächst ansteigt liegt daran, daß im Meßkopf des Pleva der Lambda – Sonde ein Carborundum (SiC) Filter vorgeschaltet ist, so daß aufgrund der verlangsamten Diffusion das Signal erst ansteigt, um dann entsprechend dem Ausgasen des Wassers abzufallen.

Die aus dem Fett ausgasende Substanz konnte somit eindeutig als Wasserdampf identifiziert werden. Es bleibt nun noch zu klären, ob das Wasser lediglich als Wasserdampf noch vom Fritierprozeß über der Fettatmosphäre vorhanden ist oder ob es sich in Form von Mizellen selbst bei den vergleichsweise hohen Fritiertemperaturen von 180 °C im Fett hält und nur allmählich ausgast. Um dies zu klären, wurden die Ergebnisse der korrelierten Messungen mit dem Foodoil – Sensor herangezogen. Wie Abb. 3.47 zeigt, reagiert der Foodoil – Sensor eindeutig auf den Fritiervorgang mit einer erhöhten Anzeige der DK. Diese aber ist durch die im Fett nach dem Fritiervorgang vorhandene Restfeuchte verursacht, da Wasser eine fast 30 mal höhere DK aufweist als Fritierfett (siehe Grundlagen).



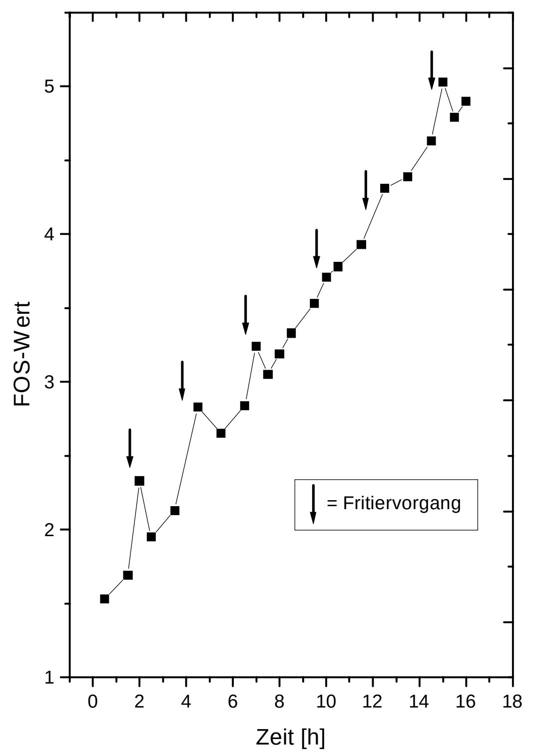


Abb. 3.47: Einfluß der Feuchte nach dem Fritieren auf das Signal des Foodoil - Sensors

Bei näherer Betrachtung der Daten erkennt man, daß der Feuchteeinfluß max. 40 Minuten nach dem Fritieren verschwunden ist.
Insbesondere das Signal des besonders feuchteempfindlichen UST 3000 deutet darauf hin, daß das frische Fett eine gewisse Anfangsfeuchtigkeit enthält (siehe dazu auch die Dissertation von K. Schwarz [Sch92]), da das Sensorsignal zu Beginn der Messung anomal erhöht ist. Nach dem Signal des UST 3000 verschwindet diese Feuchte jedoch innerhalb der ersten 1 – 11/2 Stunden aus dem Fett.

Bemerkenswert ist ferner, daß der Feuchteeinfluß mit zunehmendem Fettalter zunimmt. Dieses Verhalten kann sehr schön anhand der Signale des UST 3000 und des TGS 2610 beobachtet werden. Das Verhalten kann im Einklang mit der Tatsache erklärt werden, daß mit zunehmendem Alter die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen (Tenside) zunimmt. Diese Substanzen besitzen ein polares (hydrophiles) und ein unpolares (hydrophobes) Molekülende. Damit sind sie in der Lage, feinste Wassertröpfchen zu umschließen (Emulsion). Dabei ist das hydrophile Ende dem Wasser und das hydrophobe Ende dem Fett zugewandt. Dadurch ist es möglich, für eine gewisse Zeit Wasser in Tröpfchenform im 180 °C heißen Fett zu binden (wichtig für den Fritierforgang, siehe dazu aid-Bericht [aid97]). Da nun die Konzentration der Tenside mit dem Alter zunimmt, kann mehr Wasser in das Fett aufgenommen werden, weshalb der Feuchteeinfluß auf die Sensoren mit zunehmendem Alter zunimmt.

Möchte man anhand der Sensorsignale nun eine Aussage über das Alter bzw. den Verdorbenheitsgrad eines gebrauchten Fritierfettes machen, so muß man folgende Eventualitäten berücksichtigen, die eine Korrektur der Signale nötig machen:

- Die Fettemperatur weicht von der Solltemperatur (z.B. 180 °C) ab
- Das Fritierfett enthält noch Restfeuchte vom Fritierprozeß

- Das Alter des Fritierfettes ist sehr hoch (Abb. 3.48), also deutlich jenseits des Punktes, wo man es im Sinne der Empfehlungen des ALS bzw. der DGF als verdorben bezeichnen würde

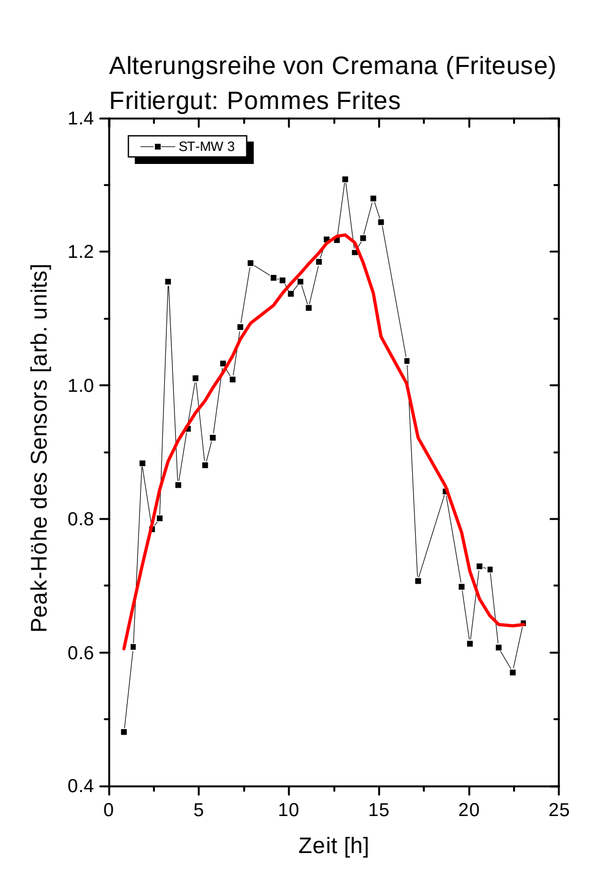


Abb. 3.48: Verlauf des Absolutsignals der Peakhöhe des Sensors ST-MW3 bis hin zu hohem Fettalter

Wie Abb. 3.48 zeigt, fällt das absolute Sensorsignal des ST-MW3 bei sehr hohem Fettalter wieder ab, so daß, wenn man Fette zuläßt, die allerdings schon längst verdorben sind, keine eindeutige Aussage über das Alter des Fettes aus dem „reinen“ Sensorsignal ableiten kann.

Um eine Verbesserung der Altersvorhersage des Fettes zu erreichen, wurde mit Hilfe der Auswertealgorithmen SNNS (Neuronale Netze) und AIM (Polynomnetze) nach einer Sensorkombination gesucht, wobei die Vorgabe darin bestand, daß maximal zwei Sensoren miteinander kombiniert werden dürfen. Diese Beschränkung macht dann Sinn, wenn man Kosten, Leistungsaufnahme und sensordriftbedingte Rekalibrationsintervalle möglichst klein halten will. Die Untersuchung von Sensorarrays mittels SNNS und AIM wird sehr ausführlich in [Läm98] beschrieben.
Um die Begriffsbildung zu erleichtern, wird zunächst eine *Normierung* eingeführt. Die Normierung der Peakhöhen erfolgt durch einfache Verhältnisbildung der Peakhöhen eines signalgebenden Sensors durch die Peakhöhe eines zur Normierung verwendeten Sensors:

$$\text{norm. Peakhöhe des signalgeb. Sensors} = \frac{\text{Peakhöhe des signalgeb. Sensors}}{\text{Peakhöhe des zur Norm. verw. Sensors}}$$

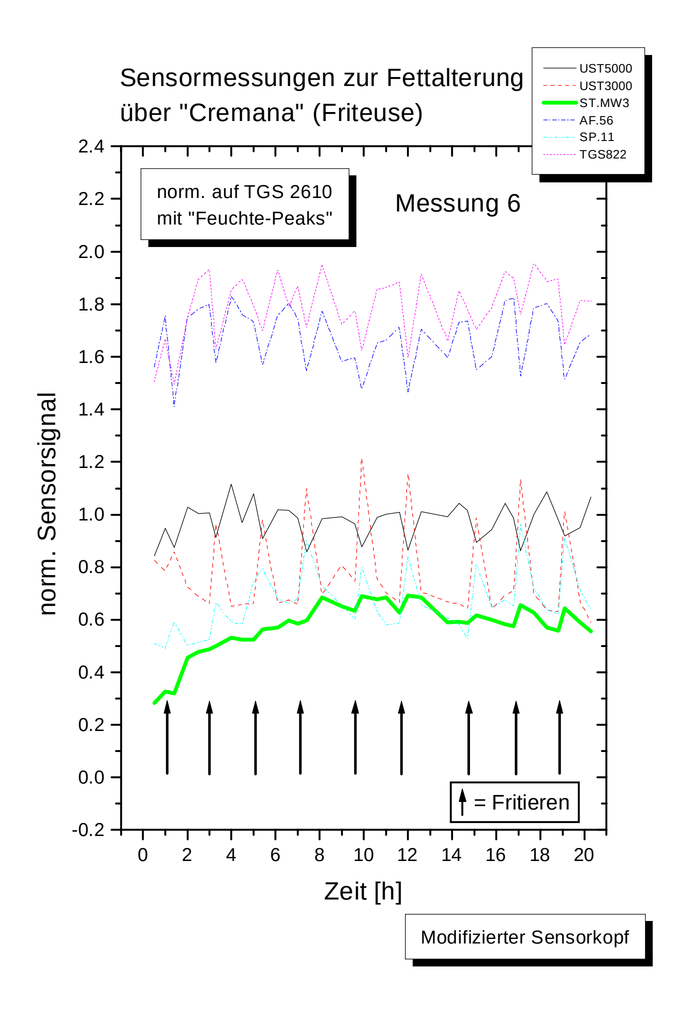


Abb. 3.49: Verlauf der normierten Sensorsignale in Abhängigkeit von der Fritierdauer. Normiert wurde auf den Sensor TGS 2610. Man erkennt deutlich die Vorzüge des ST-MW3 als signalgebenden Sensor: Stärkster Signalanstieg mit der Fritierdauer; geringster Einfluß von Feuchte

Die Abb. 3.49 zeigt stellvertretend die Signalverläufe bei Normierung auf das Signal des Sensors TGS 2610. Man erkennt schon hier, daß sich der ST-MW3 hervorhebt, da sich bei ihm das Signal mit zunehmendem Fettalter am stärksten ändert, während gleichzeitig die Querempfindlichkeit auf Feuchte am geringsten ist. Die Abb. 3.50 zeigt noch deutlicher die herausragende Rolle des ST-MW3. Damit haben sich die HR/GC – SOMSA - Messungen bestätigt, in denen der ST-MW3 gerade auf die schwerflüchtigen Fettzersetzungsprodukte anspricht, deren Konzentration mit dem Fettalter ebenfalls zunimmt (siehe Diskussion).

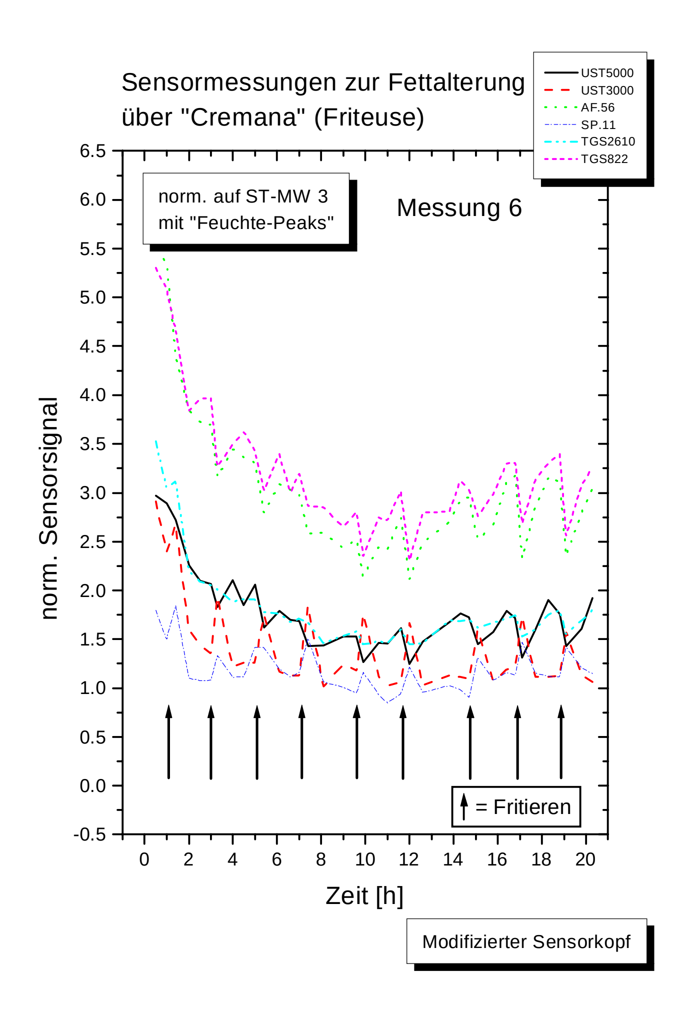


Abb. 3.50: Verlauf der normierten Sensorsignale in Abhängigkeit von der Fritierdauer. Normiert wurde auf den Sensor ST-MW3. Im Gegensatz zur Abb. 3.49 zeigen sämtliche Sensoren einen ähnlichen Kurvenverlauf, d.h. einen mehr oder weniger starken Signalabfall

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Es wurde eine 2-Sensorkombination gesucht, die die Abschätzung der Fettnutzungsdauer mit möglichst kleinem mittleren und maximalen absoluten Fehlern ermöglicht. Dies wurde mit dem Sensor ST-MW 3 der Firma FIS als Detektor für fettalterabhängige schwerflüchtige Su b-stanzen (siehe HR/GC – SOMSA) und dem Sensor TGS 2610 als Detektor für leichtflüchtige Substanzen zur Normierung des Signal des Sensors ST-MW 3 erreicht. Die Normierung wurde durch Verhältnisbildung durchgeführt, um von Dampfdruckschwankungen und von Feuchteeinflüssen, auf die beide Sensoren ähnlich reagierten, unabhängig zu sein.

Somit ist eine Abschätzung der Fettnutzungsdauer bis 14 h unter Verwendung eines Polynoms 3. Grades mit einem mittleren absoluten Fehler von ca. 1 Stunde und einem maximalen absoluten Fehler von ca. 4,5 h möglich (Abb. 3.51). Wenn man zur Reduzierung des Feuchteeinflusses des wasserhaltigen Fritierguts einen zeitlichen Mindestabstand von ca. 40 Minuten nach dem letzten Fritieren einhält, kann der maximale absolute Fehler sowohl unter Verwendung einer quadratischen Funktion als auch eines Polynoms 3. Grades, auf 2,5 h reduziert werden.

Da der Sensor GGS 3000 besonders feuchteempfindlich ist, bietet es sich an, ein 3-Sensorsystem zu untersuchen, um den Feuchteeinfluß zu kompensieren und damit ein Ergebnis ähnlicher Genauigkeit mit und ohne Feuchteeinfluß zu erhalten (sieh Kapitel „Untersuchung des zeitabhängigen Feuchteeinflusses ↔ Kompensation des Feuchteeinflusses bei der Bestimmung der Fettnutzungsdauer“).

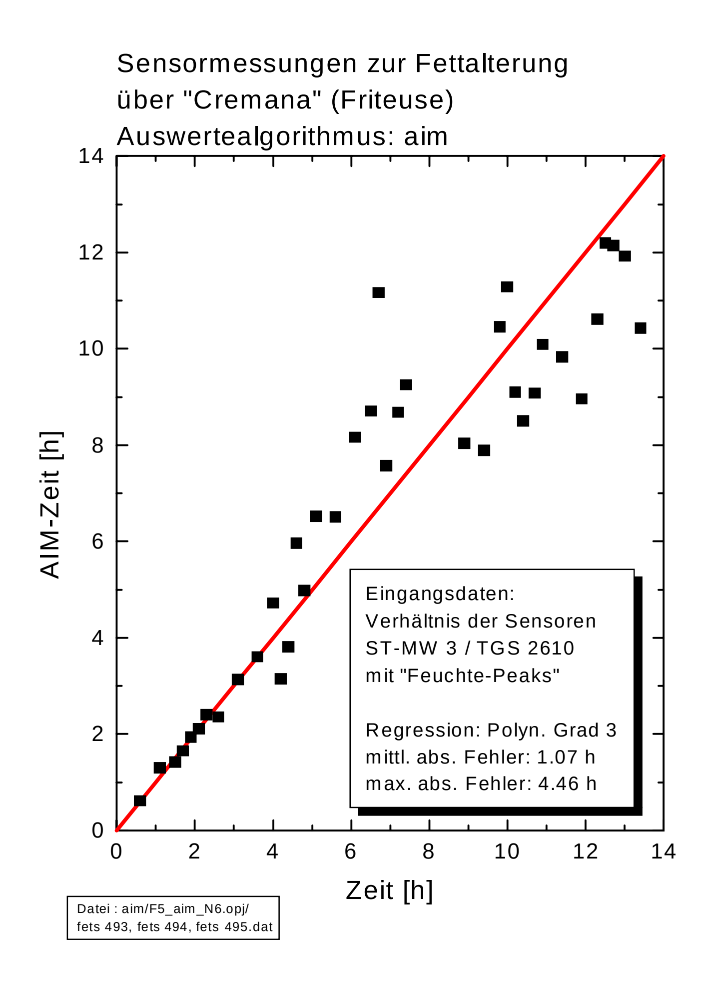


Abb. 3.51: Darstellung des von AIM zum Zeitpunkt der Messung ermittelten Fettalters (AIM-Zeit) für das Verhältnis ST-MW 3 / TGS 2610 mit „Feuchte-Peaks“. Es wurde ein Polynomnetz mit einem Polynom des Grades 3 als Trainingsnetz verwendet.

Messungen mit dem Sensorkopf für 2 bis 4 Gassensoren zur Insitu - Messung

Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Sensorsignal des ST-MW3 und dem Fettalter ↔ Kalibrationsmessungen

Es wurden 4 unabhängige Messungen durchgeführt, wobei die folgenden *Meßbedingungen* eingehalten wurden:

Fett:	**Cremana**
Fettmasse:	2,25 kg
Behältnis:	Friteuse
Fettemperatur:	180 °C
Fritiergut:	keines
Entlüftungslöcher:	alle verschlossen
Abstand der Unterkante des Sensorkopfes zur Fettoberfläche:	0 mm
Meßdauer:	2 Minuten
Meßintervall:	30 Minuten
Gesamtalterungsdauer:	10 Stunden
Sensoren:	ST-MW3: U_H = 4 V, TGS 2610: U_H = 4 V, GGS 3000 T: U_H = 5 V
Konstantspannung zum Auslesen der sensitiven Schicht:	0,6 V

Abb. 3.52 zeigt die Rohdaten einer Kalibrationsmessung

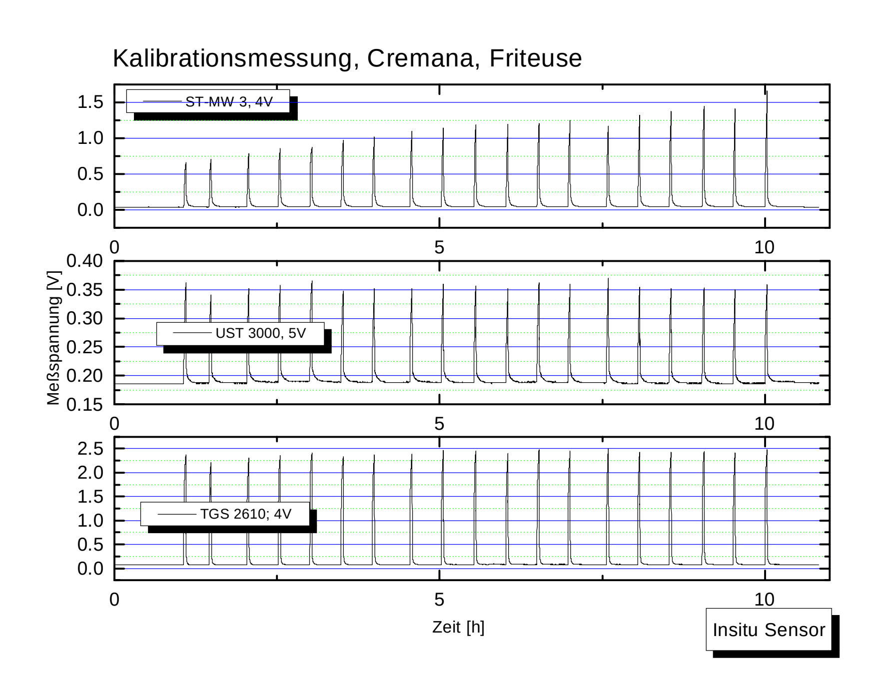


Abb. 3.52: Rohdaten einer Kalibrationsmessung nach den oben genannten Meßbedingungen

Vergleicht man den Verlauf der *absoluten* Peakhöhen des ST-MW3 (Abb. 3.53) mit dem Verlauf der *relativen* Peakhöhen (s.u.) des selben Sensors (Abb. 3.54), so fällt auf, das bei der Wahl der relativen Peakhöhen die Meßkurven deutlich besser miteinander korreliert sind, so daß die relativen Peakhöhen gewählt werden müssen, wenn man möglichst reproduzierbare Ergebnisse erhalten will.

$$\text{relative Peakhöhe} = \frac{\text{absolute Peakhöhe}}{\text{zugehöriger Fußpunkt vor dem Signalanstieg}}$$

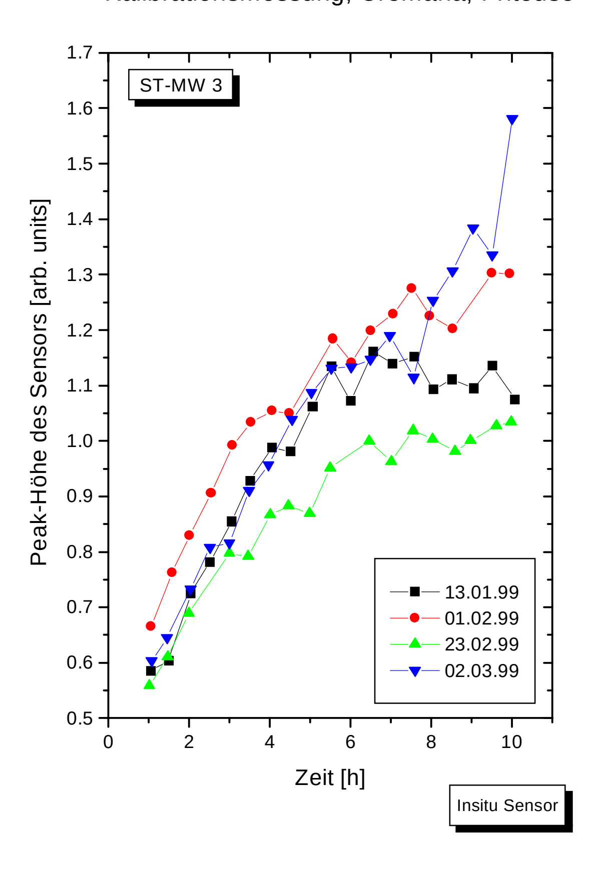


Abb. 3.53: Verlauf der absoluten Peakhöhen des ST-MW3 bei 2 Minuten Meßdauer für 4 unabhängige Messungen an dem Fritierfett Cremana

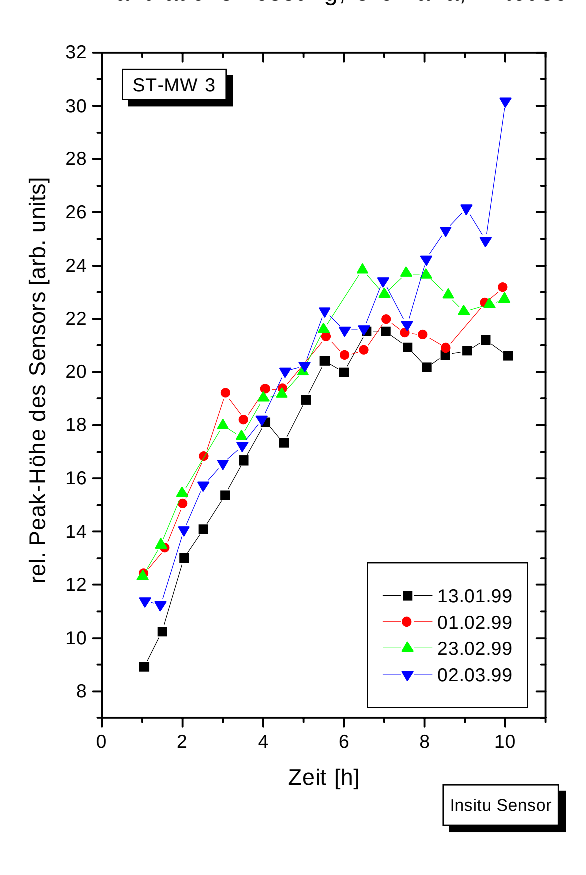
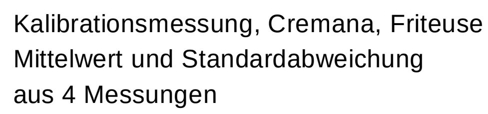


Abb. 3.54: Verlauf der relativen Peakhöhen des ST-MW3 bei 2 Minuten Meßdauer für 4 unabhängige Messungen an dem Fritierfett Cremana

In der Abb. 3.55 ist der Mittelwert für 4 Messungen mit den zugehörigen Standardabweichungen für die relativen Peakhöhen dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß für jeden Meßpunkt der Mittelwert aus 4 Messungen gebildet wurde und die dazu gehörende Standardabweichung als Fehlerbalken angegeben wurde. In der Abb. 3.56 sind die relativen Fehler für jeden Meßpunkt in Abhängigkeit von der Fettalterungsdauer für die relativen Peakhöhen dargestellt. Man erkennt, daß während eines großen Zeitraums der Meßdauer der relative Fehler deutlich unter 10 % liegt (z.T. deutlich unter 5 %). Der etwas größere Fehler zu Beginn einer Messung ist auf den von Fett zu Fett variierenden Feuchtegehalt zurückzuführen (darauf deutet das hier nicht abgebildete Signal des GGS 3000 hin). Ferner beobachtet man gegen Ende der Messung einen Anstieg der Meßungenauigkeiten.



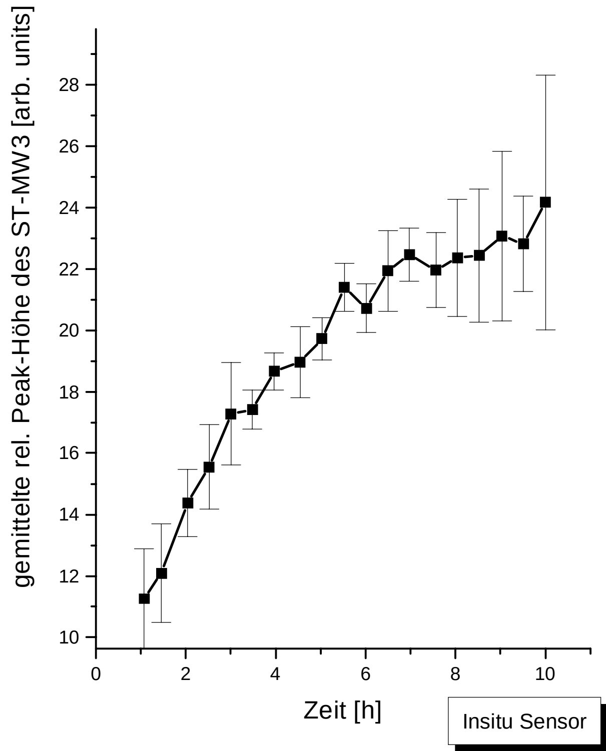


Abb. 3.55: Mittelwert für 4 Messungen mit den zugehörigen Standardabweichungen für die relativen Peakhöhen

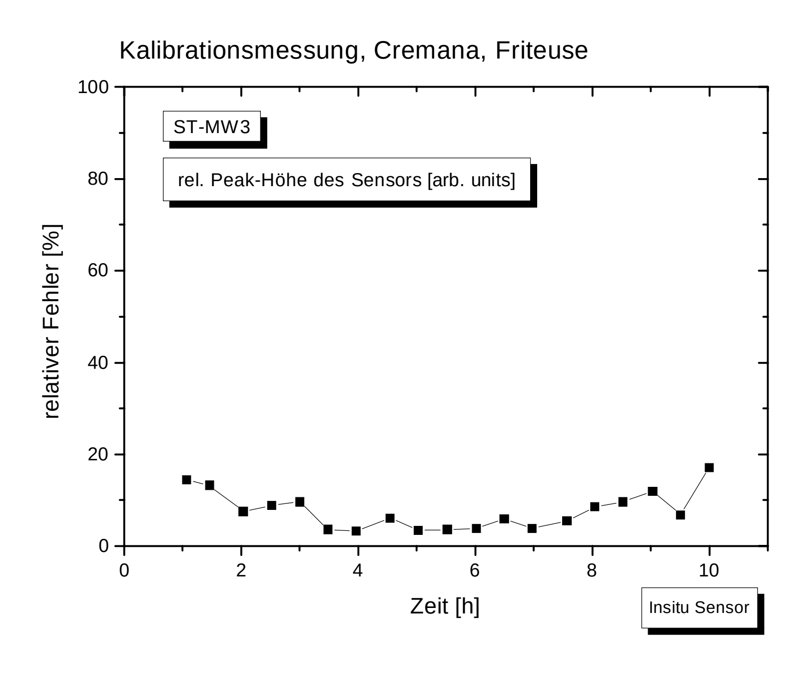


Abb. 3.56: Relative Fehler für jeden Meßpunkt in Abhängigkeit von der Fettalterungsdauer für die relativen Peakhöhen

Zum Vergleich zeigen die Abb. 3.57 und 3.58 die zugehörigen FOS-Kurven. Hier liegen die relativen Fehler im Bereich von 5 %.

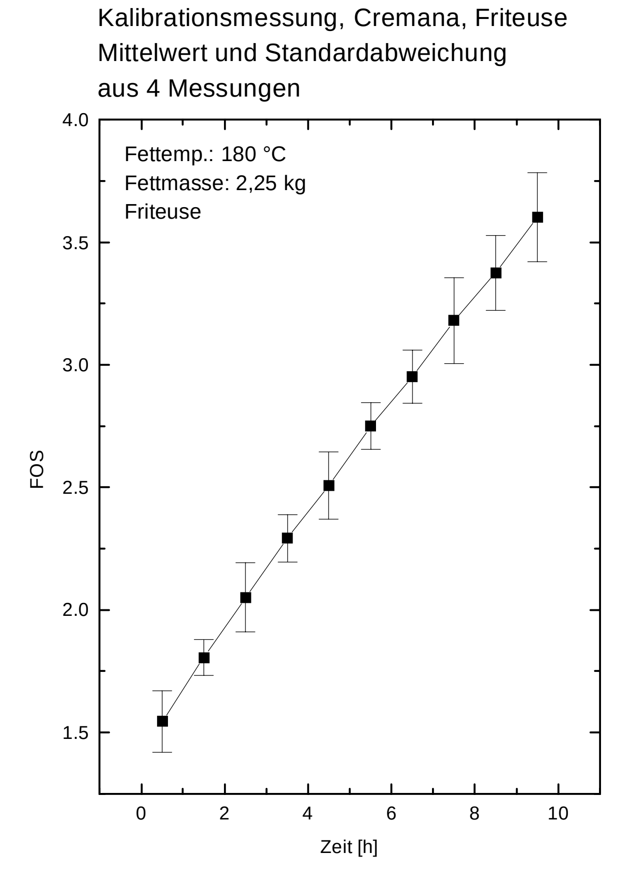


Abb. 3.57: Mittelwert für 4 Messungen mit den zugehörigen Standardabweichungen für den Foodoil - Sensor

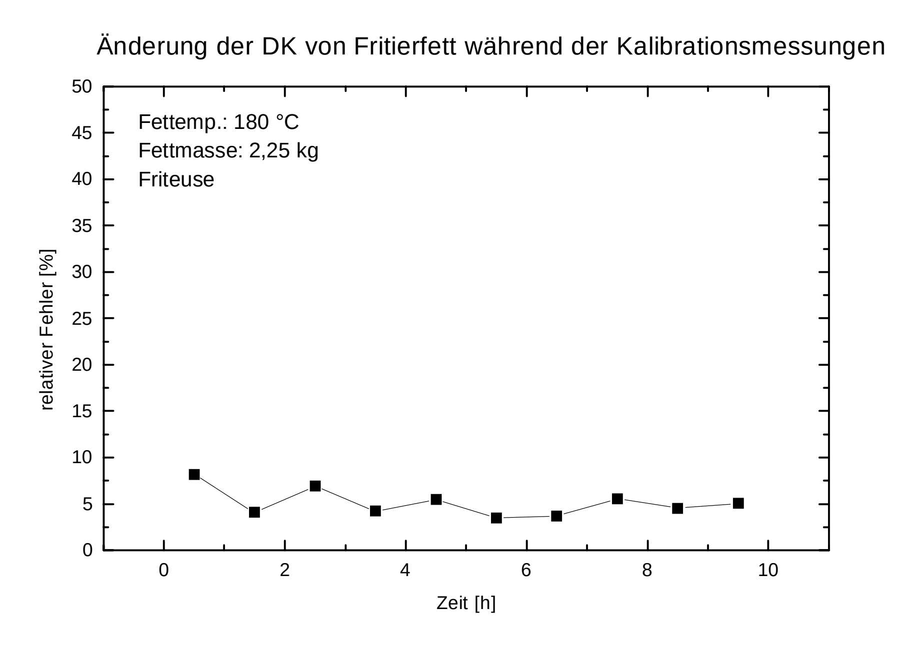


Abb. 3.58: Relative Fehler für jeden Meßpunkt in Abhängigkeit von der Fettalterungsdauer für den Foodoil - Sensor

In der folgenden Tabelle (Tabelle 3.6) sind die Ergebnisse der 4 Kalibrationsmessungen dargestellt, wobei einmal die relativen Peakhöhen des ST-MW3, die normierten Peakhöhen und die relativen normierten Peakhöhen dargestellt sind. Man beachte, daß die angegebenen Werte für eine Meßdauer von 2 Minuten gelten.

Alterungsdauer des Fettes [h]	Rel. Fehler [%] der		
	relativen Peakhöhen:	normierten Peakhö-hen:	normierten relativen Peakhöhen (nicht verwendet):
1.1	14.5	10.9	13.9
1.5	13.3	10.2	14.4
2.0	7.6	7.0	10.7
2.5	8.8	9.1	14.6
3.0	9.7	5.3	8.4
3.5	3.6	6.6	10.7
4.0	3.2	3.8	9.6
4.5	6.1	6.6	13.7
5.0	3.4	7.9	16.4
5.5	3.6	5.2	16.8
6.0	3.8	8.3	13.1
6.5	6.0	2.6	11.2
7.0	3.9	6.8	18.7
7.6	5.5	6.1	9.4
8.0	8.5	10.9	19.0
8.5	9.7	12.2	18.1
9.0	12.0	18.8	27.5
9.5	6.8	12.0	16.2
10	17.2	20.8	29.2
∅	**7,7**	**9,0**	**15,3**

Tabelle 3.6: Abweichungen vom Meßwert für 4 unabhängige Messungen in Abhängigkeit vom Fettalter

Verfahren zur Ermittlung des Fettalters bei sehr altem Fritierfett

Betrachtet man in der folgenden Abbildung das Signal des ST-MW3, so erkennt man, daß das Signal ab ca. 13 h Fettalter wieder beginnt abzufallen (Diese Messung wurde am automatischen Meßplatz (Fa. Testo) durchgeführt. Die Verweildauer des Insitu – Sensors über dem Fett betrug 2 Minuten, wobei jedoch die Peakhöhen nach einer Minute Meßdauer ausgewertet wurden. Es wurde das Fett Cremana ca. 44 h auf der thermostatisierten Heizplatte bei einer Temperatur von 168 °C bis zu einem FOS – Wert von ca. 4 gealtert.).

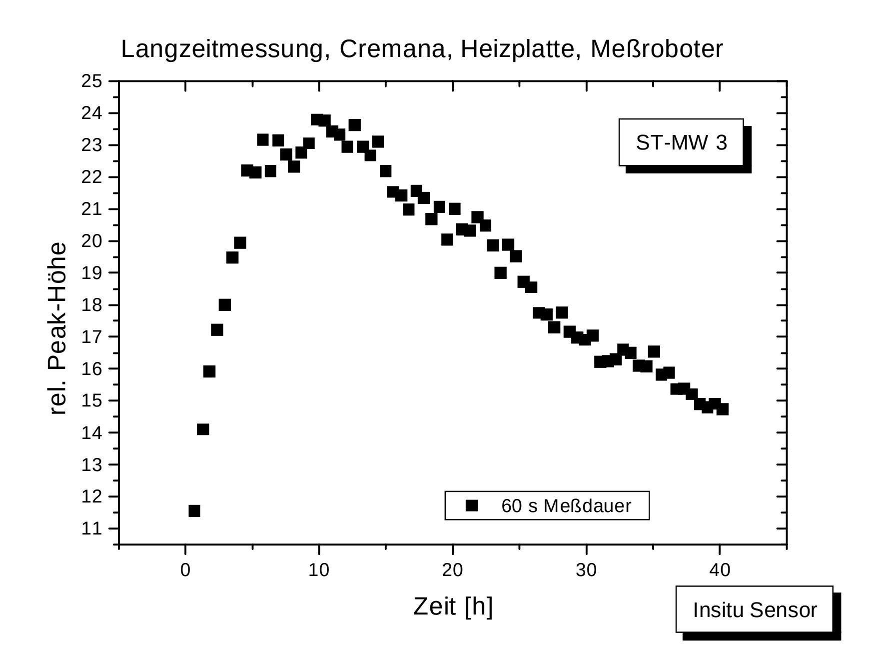
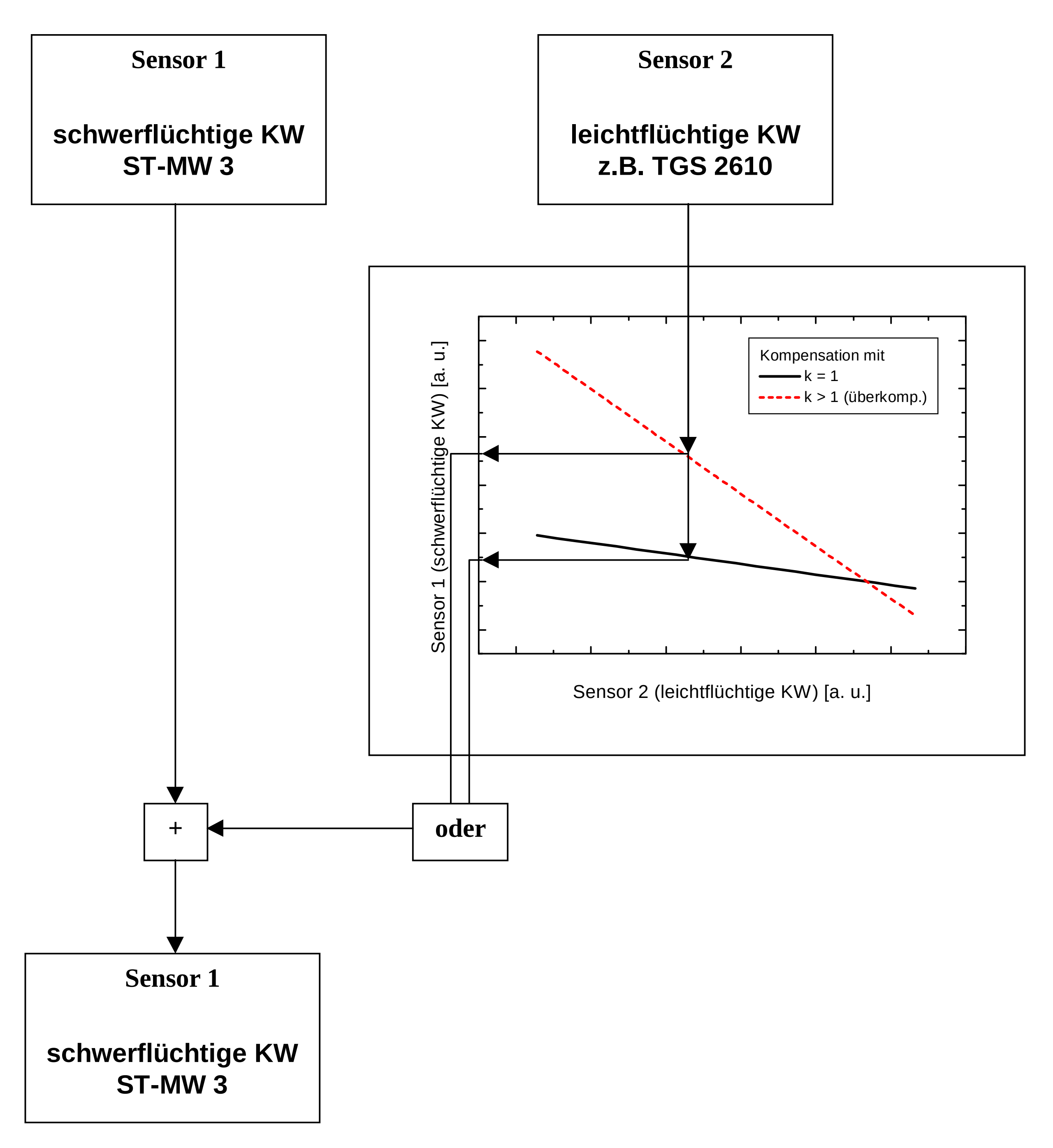


Abb. 3.59: Verlauf der relativen Peakhöhe des ST-MW3 bis zu hohem Fettalter (44 h, FOS ca. 4). Die Messung wurde am automatischen Meßplatz durchgeführt. Meßintervall ca. 30 min

Dieser Verlauf ist korreliert mit dem Verlauf der Aldehydzahl bzw. Peroxidzahl (siehe Grundlagen und Diskussion). Wenn man also Fett sehr hohen Alters (welches also bereits nach den Empfehlungen von ALS und DGF verdorben ist) für die Altersbestimmung mittels Gassensoren zuläßt, so ist es nicht möglich aus dem Signal des ST-MW3 allein eine eindeutige Aussage über das Fettalter zu erhalten. Um dem Abhilfe zu schaffen muß man die Daten eines weiteren Gassensors hinzuziehen. Aus den Berechnungen, die mit Hilfe des Polynomnetzes AIM durchgeführt wurden und aus den Ergebnissen der HR/GC – SOMSA - Messungen, haben sich die Sensoren GGS 3000 und TGS 2610 als geeignet erwiesen. Beide Sensoren reagieren nur auf die sehr leichtflüchtigen Fettzersetzungsprodukte (der GGS 3000 reagiert sogar praktisch nur auf Pentan). Aus den Ergebnissen der HR/GC – SOMSA – Messungen aber geht gerade hervor, daß sich das Pentan völlig anders verhält als die mittel- und schwerflüchtigen Zersetzungsprodukte, da es während des Alterungsprozesses nicht zunimmt sondern fast konstant bleibt bzw. sogar leicht abnehmen kann. Es bietet sich daher an, das Fettalter durch Normierung des Signals des ST-MW3 auf das Signal des GGS 3000 bzw. TGS 2610 zu ermitteln. Physikalisch kann man sich das so vorstellen, daß durch die Verhältnisbildung der Signale der Einfluß der durch die Viskositätszunahme bedingten Abnahme des Dampfdrucks herabgesetzt wird. Das folgende Diagramm zeigt schematisch dieses Verfahren.


Eingangssignale aus aktueller Messung
(geg. temperatur- und feuchtekompensiert)
Sensor 1
schwerflüchtige KW
ST-MW 3
Sensor 2
leichtflüchtige KW
z.B. TGS 2610
Kompensation mit
k = 1
k > 1 (überkomp.)
Sensor 1 (schwerflüchtige KW) [a. u.]
Sensor 2 (leichtflüchtige KW) [a. u.]
+
oder
Sensor 1
schwerflüchtige KW
ST-MW 3
Ausgangssignal
zur Weiterverarbeitung

Man hat nun die Möglichkeit, mit verschiedenen Kompensationsfaktoren (Wichtungsfaktoren) zu arbeiten, z.B. k = 1 und k = 5 (Abb. 3.60). Im einfachsten Fall (k = 1) würde die Korrektur in einer einfachen Verhältnisbildung der Signale von ST-MW3 und GGS 3000 bestehen. Dadurch würde man zumindest erreichen, daß die Signale in die Sättigung laufen und nicht mehr mit zunehmenden Fettalter abnehmen. Bei einer Überkompensation (k = 5) würde man erreichen, daß die kompensierte Kurve nicht in die Sättigung läuft sondern weiter ansteigt, allerdings handelt man sich gleichzeitig einen etwas „wilden“ Kurvenverlauf im Bereich des frischeren Fettes ein.

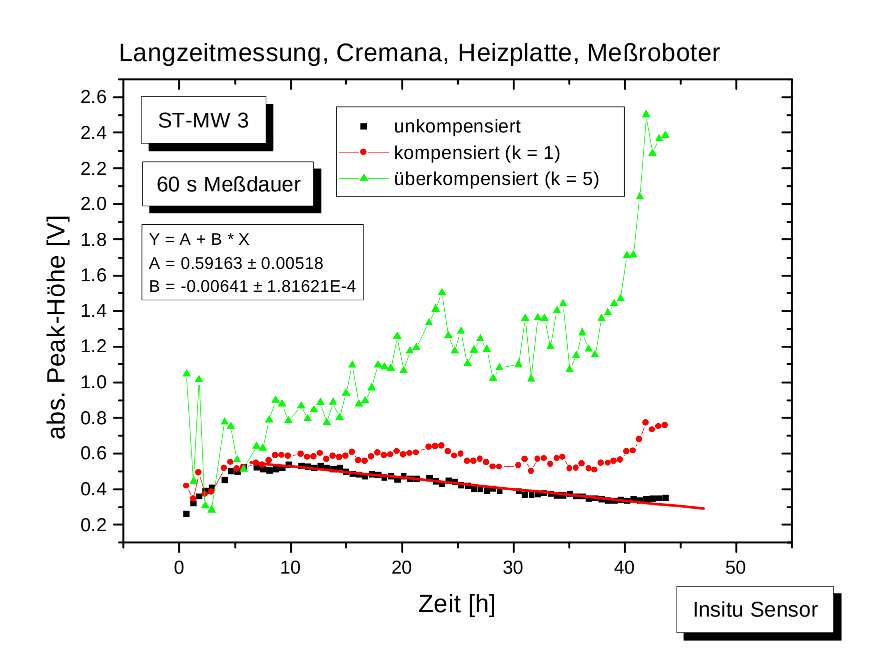


Abb. 3.60: Signal des ST-MW3, welches mit Hilfe des Signals des GGS 3000 bzgl. der Viskositätszunahme des Fettes kompensiert wurde. Dargestellt ist das Ursprungssignal (mit Regressionsgeraden, die zur Kompensation verwendet wurde, analog beim GGS 3000, hier nicht dargestellt) und die kompensierten Signale jeweils für k = 1 und k = 5

Untersuchung des zeitabhängigen Feuchteeinflusses ↔ Kompensation des Feuchteeinflusses bei der Bestimmung der Fettnutzungsdauer

Im Kapitel „Messung mit dem modifizierten Sensorkopf unter Fritierbedingungen mit Pommes Frites als Fritiergut“ wurde von einer Substanz berichtet, die nach dem Fritieren von z.B. Pommes Frites im Fritierfett vorhanden ist und allmählich ausgast. Diese Substanz wurde als Wasser bzw. Feuchte identifiziert. Nun ist bekannt, daß praktisch ausnahmslos jeder Halbleiter – Gassensor auf Feuchte reagiert. Möchte man eine Aussage über die Qualität von gebrauchtem Fritierfett über die Signale der Halbleitergassensoren machen, so ist der Einfluß der Restfeuchte im Fett als Störgröße zu berücksichtigen. Dies kann zum Einen darin bestehen, daß man mit einer Messung zur Qualitätsbestimmung solange wartet, bis praktisch keine Restfeuchte mehr im Fett vorhanden ist, die die Sensorsignale signifikant beeinflußt. Möchte man dagegen möglichst bald nach dem Fritieren messen, so benötigt man ein Verfahren, die Sensorsignale um den Feuchteeinfluß zu korrigieren.
Das Signal des ST-MW3 bzw. das Verhältnis der Sensorsignale ST-MW3 / TGS 2610 (= ST-MW3 normiert) hat sich bis jetzt als am geeignetsten zur Nutzungsdauerbestimmung von gebrauchten Fritierfetten erwiesen. Insbesondere war beim normierten Signal der geringste Feuchteeinfluß zu verzeichnen. Um den Feuchteeinfluß herauszurechnen ist es nötig, einen dritten Sensor in das Array zu nehmen. Dabei sollte es sich um einen Sensor handeln, der schwach auf das Fett und besonders stark auf Feuchte reagiert. Diese Voraussetzungen sind z.B. beim GGS 3530 erfüllt, so daß dieser zur Feuchtekompensation herangezogen wurde.
Dazu wurde die Feuchteempfindlichkeit verschiedener bereits vorausgewählter Sensoren im Vergleich zu deren Empfindlichkeit auf Fettdämpfe untersucht. Die folgende Tabelle (Tabelle 3.7) zeigt die relative Feuchteempfindlichkeit der Sensoren. Sie gibt an, wieviel mal stärker der Feuchteeinfluß im Vergleich zum Fetteinfluß ist.

relative Feuchteempfindlichkeit = (Peakhöhe mit Feuchte – Peakhöhe ohne Feuchte) / Peakhöhe ohne Feuchte

ST-MW3	26 %
TGS 2610	48 %
GGS 3000	580 %
GGS 3000 (Low – Power)	405 %
SP-MW0	72 %
SP-MW1	504 %

Tabelle 3.7: Relative Feuchteempfindlichkeit vorausgewählter Sensoren. Gewonnen wurden die Daten nach einem Fritiervorgang mit Pommes Frites an einem 6 Stunden alten Fritierfett der Marke Cremana

Zeitabhängiger Feuchteeinfluß ↔ Feuchtekalibration

Zunächst werden an die absoluten Peakhöhen – Signale, die zuvor um die Feuchte – Peaks bereinigt wurden, Kennlinien angepaßt, die den Kurvenverlauf ohne Anwesenheit von Feuchte wiedergeben sollen (Abb. 3.61 beispielhaft für den ST-MW3).

Untersuchung des zeitabhängigen Feuchteeinflusses

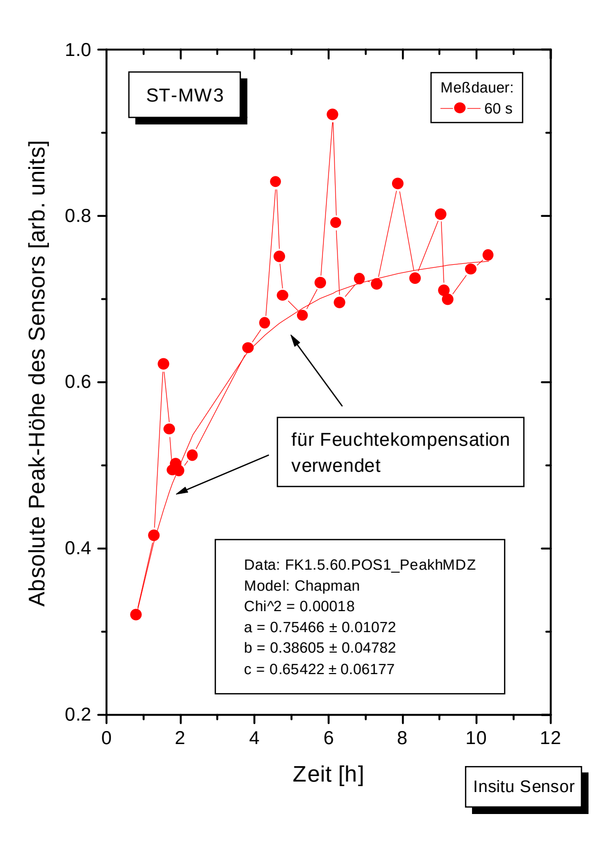


Abb. 3.61: Absolute Peakhöhe des ST-MW3. Mit dargestellt ist die Fit – Kurve, die ohne Berücksichtigung der Feuchte – Peaks angepaßt wurde. Die Pfeile deuten die zwei Fritierversuche an, die zur Feuchtekompensation herangezogen wurden

Für die Betrachtungen wurden zwei Fritierversuche verwendet (Abb. 3.61) und zwar bei den FOS – Werten 1,8 und 2,8. Nun werden die relativen Abweichungen von der Kennlinie ohne Feuchte in Abhängigkeit von der Dauer nach dem Fritieren für den Feuchtesensor (hier der GGS 3530 (Low – Power)) gebildet (Abb. 3.62 und 3.63 beispielhaft für den ST-MW3 und den GGS 3530). Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, daß das Signal des GGS 3530 T praktisch vom Fettalter unabhängig ist und als gegeben vorausgesetzt werden kann. Man erkennt, daß nach ca. 30 – 40 Minuten praktisch keine detektierbare Restfeuchte mehr vorhanden ist. Nach etwas über 20 Minuten beträgt der Einfluß der Feuchte auf das Signal des ST-MW3 noch 10 %.

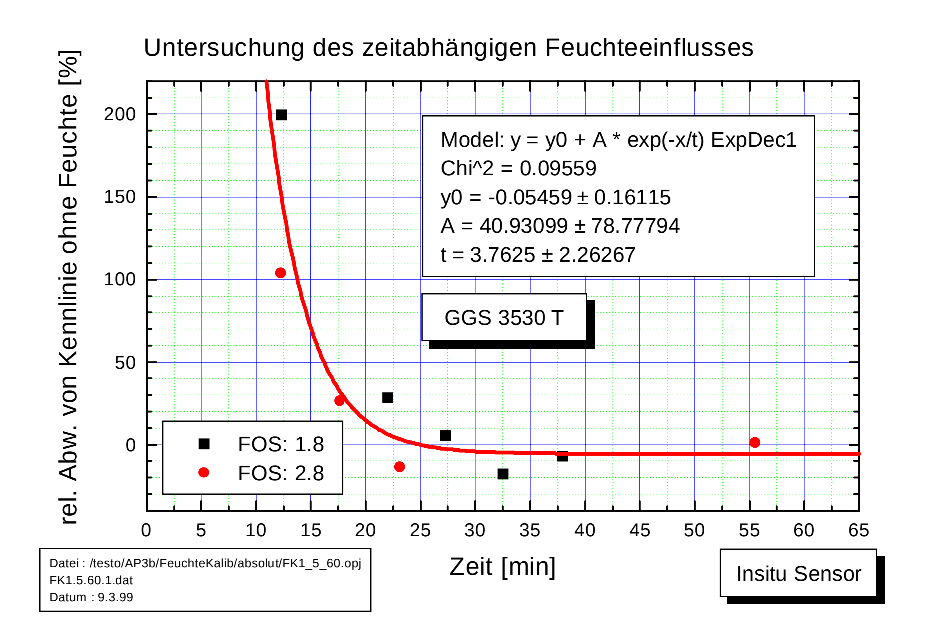


Abb. 3.62: Relative Abweichung von der Kennlinie ohne Feuchte in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Fritieren für den GGS 3530 (Low – Power)

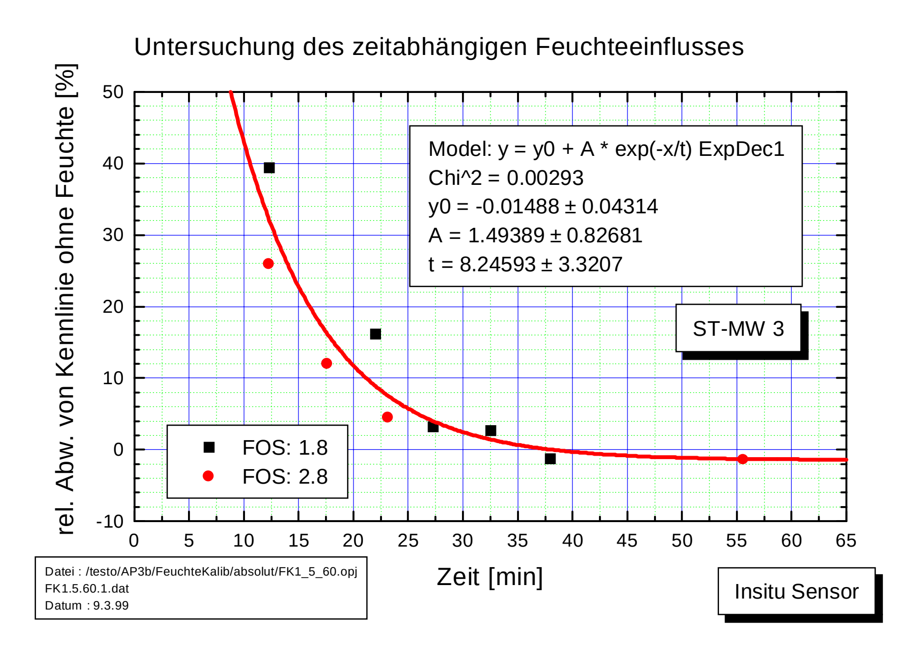
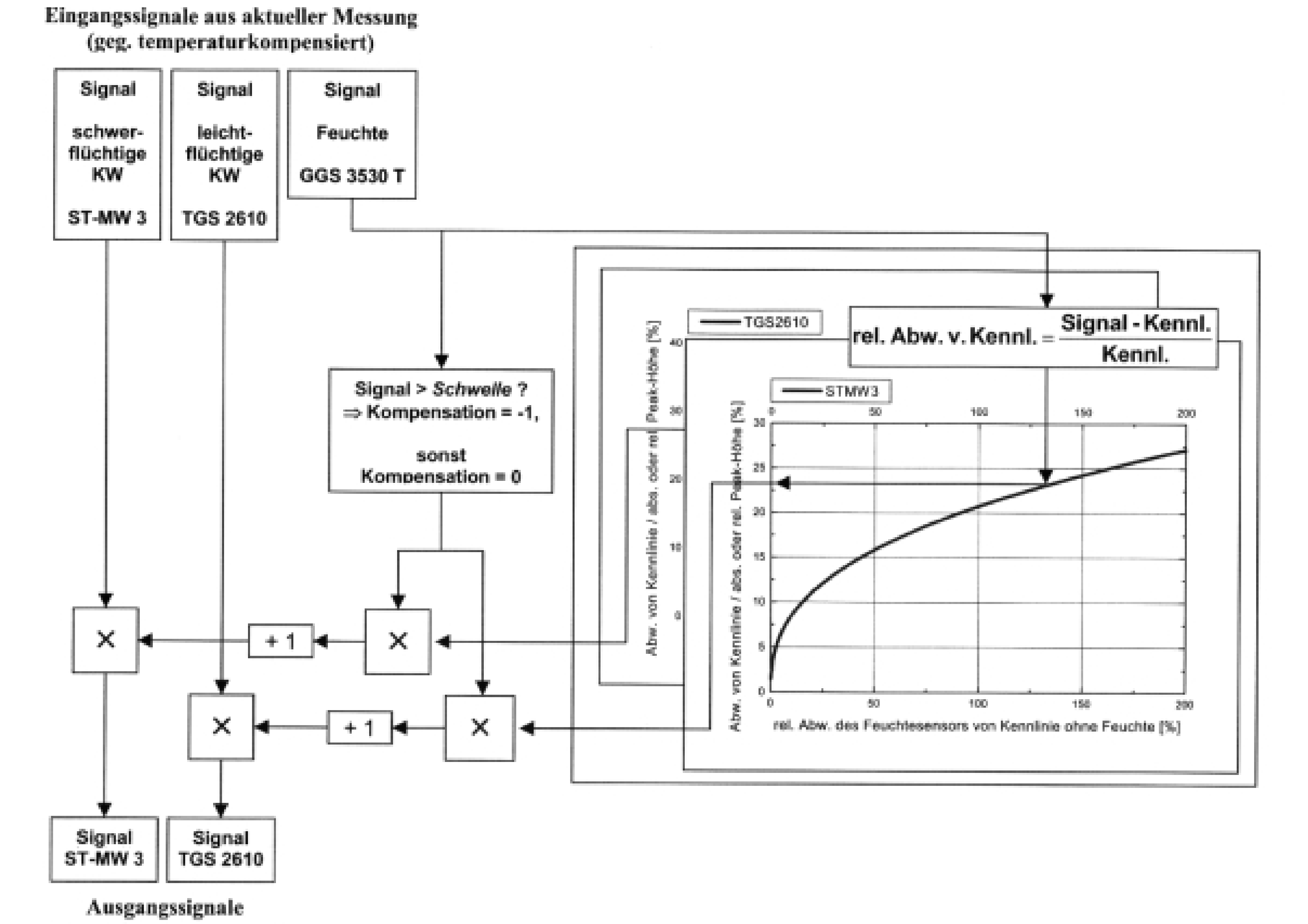


Abb. 3.63: Relative Abweichung von der Kennlinie ohne Feuchte in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Fritieren für den ST-MW3

Feuchtekompensation

Das Diagramm auf der folgenden Seite zeigt anschaulich das Verfahren zur Korrektur des Feuchteeinflusses auf die Sensorsignale zur Bestimmung des Fettalters.



Eingangssignale aus aktueller Messung
(geg. temperaturkompensiert)
Signal schwer-flüchtige KW ST-MW 3
Signal leicht-flüchtige KW TGS 2610
Signal Feuchte GGS 3530 T
Signal > Schwelle ?
⇒ Kompensation = -1,
sonst
Kompensation = 0
rel. Abw. v. Kennl. = Signal - Kennl. / Kennl.
TGS2610
STMW3
Abw. von Kennlinie / abs. oder rel. Peak-Höhe [%]
rel. Abw. des Feuchtesensors von Kennlinie ohne Feuchte [%]
+ 1
Signal ST-MW 3
Signal TGS 2610
Ausgangssignale
zur Weiterverarbeitung

Abb. 3.64 zeigt für den ST-MW3 den zur Feuchtekompensation erforderlichen Zusammenhang zwischen der relativen Abweichung des Feuchtesensors (hier der GGS 3530) von seiner Kennlinie ohne Feuchte zur Abweichung des Signals des ST-MW3 von dessen Kennlinie ohne Feuchte dividiert durch die absolute Peakhöhe des ST-MW3.

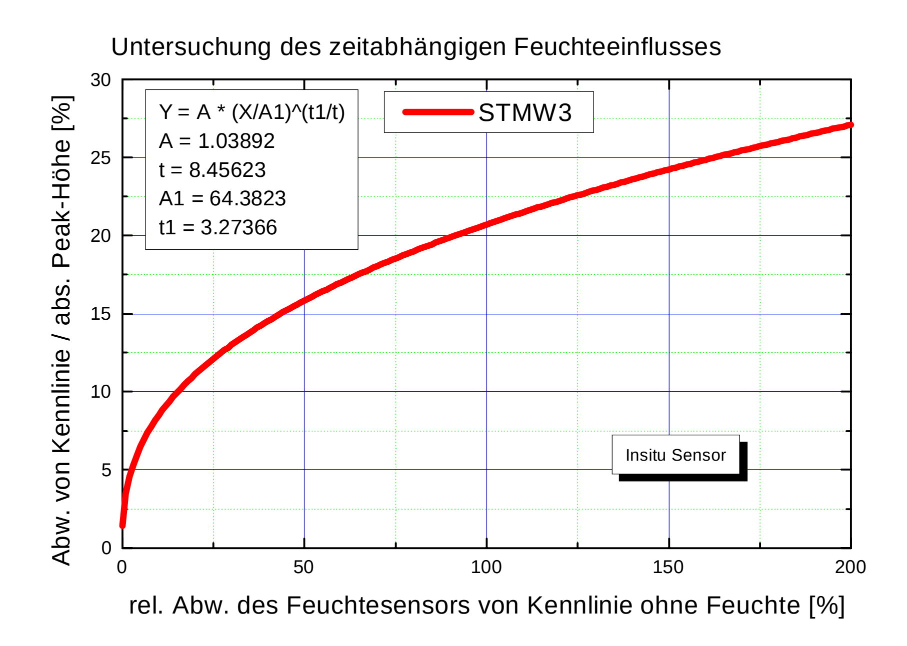


Abb. 3.64: Zusammenhang zwischen der relativen Abweichung des Feuchtesensors (hier der GGS 3530) von der Kennlinie ohne Feuchte zur Abweichung von der Kennlinie dividiert durch die absolute Peakhöhe des ST-MW3

Der Erfolg der Feuchtekompensation ist in Abb. 3.65 für den ST-MW3 dargestellt, wo die ursprünglichen nicht kompensierten Meßpunkte und die nach obigem Verfahren kompensierten Punkte dargestellt sind. Insbesondere ist festzustellen, daß die Feuchtekompensation nicht oder nur in geringem Maße vom Fettalter abhängt.

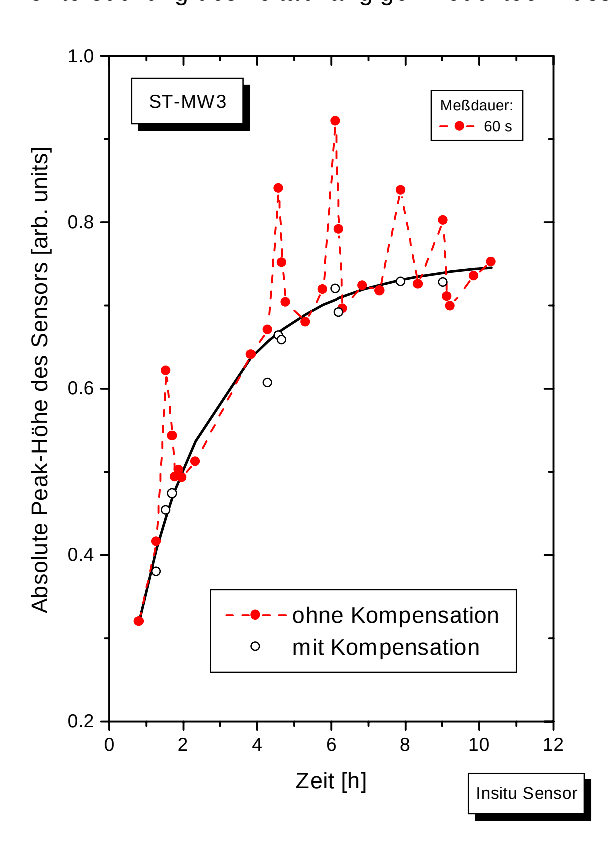


Abb. 3.65: Verlauf der absoluten Peakhöhen des ST-MW3 vor und nach der Feuchtekompensation

Die folgende Tabelle zeigt die zu erwartenden Fehler bei Anwesenheit von Feuchte jeweils mit und ohne Kompensation. Dabei wurde ebenfalls der FOS – Wert des Foodoil – Sensors mit ausgewertet (siehe Kapitel „Messung mit dem modifizierten Sensorkopf unter Fritierbedingungen mit Pommes Frites als Fritiergut“).

	Ohne Kompensation		Mit Kompensation	
	max. Fehler	mittlerer abs. Fehler	max. Fehler	mittlerer abs. Fehler
Abs. Peakhöhe ST-MW3	40 %	20 %	2,5 %	1,5 %
Abs. norm. Peakhöhe ST-MW3	10 %	4,0 %	1,4 %	0,9 %
FOS	26 %	11 %	-	-

Tabelle 3.8: Einfluß der Feuchte auf das Meßergebnis zur Altersbestimmung von Fritierfett. Man beachte, daß die maximalen Fehler daher resultieren, daß dort direkt nach dem Fritieren gemessen wurde

Untersuchung des Einflusses der Fettemperatur während der Messung auf die Sensorsignale ↔ Temperaturkompensation

Da diese Messung eine möglichst genau einstellbare und konstante Temperatur benötigt, wurden die Messungen nicht an der Friteuse (Temperaturschwankungen ca. 12 °C) sondern an einer Heizplatte durchgeführt, die mit einem Kontaktthermometer zur externen Ansteuerung des heizbaren Magnetrührers ausgestattet, eine Konstanthaltung der Temperatur auf ± 1°C erlaubt. Die Messungen wurden bei zwei Fettaltersstufen (FOS = 2,1 und FOS = 3,7) am Fett der Marke Cremana durchgeführt. Das Fett wurde zuvor auf den entsprechenden FOS – Wert hin in der Friteuse gealtert und zur Messung portionsweise in das Becherglas auf der geregelten Heizplatte gegeben.

Meßbedingungen:

Fett:	Cremana
Fettmasse:	je 100 g
Behältnis:	Becherglas
FOS:	2,1 und 3,7
Fettemperatur:	190 °C → 180 °C → 170 °C → 160 °C → 150 °C → 140 °C → 140 °C → 150 °C → 160 °C → 170 °C → 180 °C → 190 °C → 190 °C → 180 °C → 170 °C → 160 °C → 150 → 140 °C → 140 °C → 150 °C → 160 °C → 170 °C
Fritiergut:	keines
Entlüftungslöcher:	alle verschlossen
Abstand der Unterkante des Sensorkopfes zur Fettoberfläche:	0 mm
Verweildauer über dem Fett:	2 Minuten
Sensoren:	ST-MW3: U_H = 4 V, TGS 2610: U_H = 4 V, GGS 3530 (Low-Power): U_H = 4 V, Pt 100: M-FK 1020
Konstantspannung zum Auslesen der sensitiven Schicht:	0,56 V

Bem.:
Nach dem Eintauchen des Fühlers in das Fett wurde bei einer Verweildauer über dem Fett von 2 Minuten eine Temperaturabnahme um bis zu 5 °C beobachtet.

Das Ergebnis der Messung ist in den Abb. 3.66 und 3.67 dargestellt. Es wurde wieder beispielhaft der ST-MW3 ausgewählt, wobei die relativen Peakhöhen betrachtet wurden. Abb. 3.66 zeigt für den ST-MW3 der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der relativen Peakhöhe. Man erkennt einen praktisch linearen Zusammenhang.

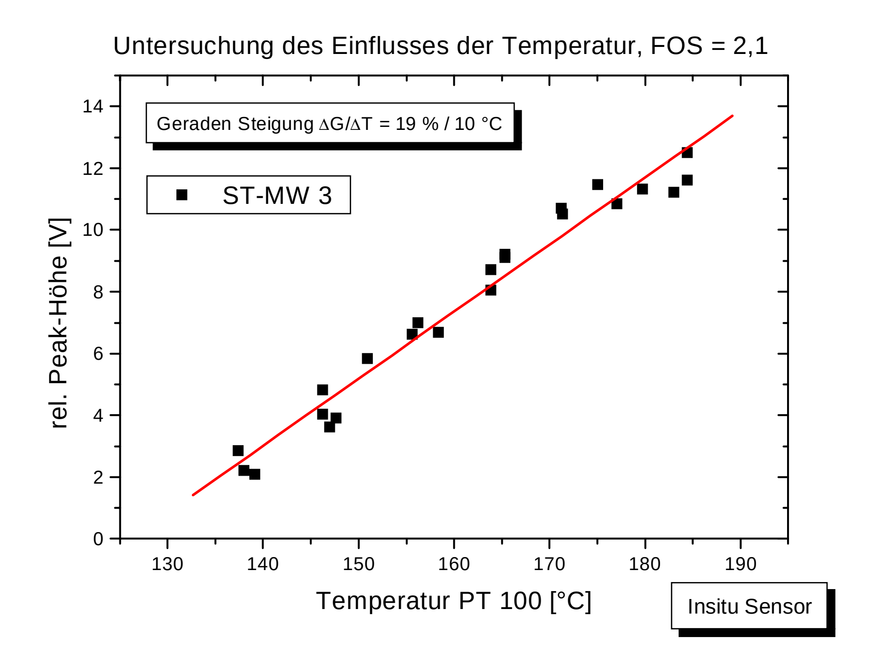


Abb. 3.66: Zusammenhang zwischen der relativen Peakhöhe des ST-MW3 und der Temperatur des Fritierfettes

Im Folgenden ist tabellarisch (Tabelle 3.9 und 3.10) der Einfluß der Fettemperatur auf die Sensorsignale und deren Kompensation für das Fett Cremana mit den FOS – Werten 3,7 und 2,1 dargestellt. Angegeben ist der relative Fehler des Signals bei 10 °C Abweichung vom Sollwert, der hier auf 180 °C festgelegt wurde. Da der Zusammenhang zwischen der Fettemperatur und der Signalhöhe praktisch linear ist, kann man sich den zu erwartenden Fehler bei einer entsprechenden Abweichung vom Sollwert leicht ausrechnen.

FOS – Wert: 3,7

	ohne Temperaturkompensation [% der Soll-Peakhöhe / 10 °C]	mit Temperaturkompensation [%der Soll-Peakhöhe / 10 °C]
Abs. Peakhöhe ST-MW3	12,5	2,0
Rel. Peakhöhe ST-MW3	12,9	1,0
Abs. norm. Peakhöhe ST-MW3	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
Rel. norm. Peakhöhe ST-MW3	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt

Tabelle 3.9: Einfluß der Fettemperatur auf die Sensorsignale für das Fett Cremana bei einem FOS – Wert von 3,7

FOS – Wert: 2,1

	ohne Temperaturkompensation [%der Soll-Peakhöhe / 10 °C]	mit Temperaturkompensation [%der Soll-Peakhöhe / 10 °C]
Abs. Peakhöhe ST-MW3	18,4	4,4
Rel. Peakhöhe ST-MW3	18,6	1,8
Abs. norm. Peakhöhe ST-MW3	9,9	0 ± 1,1
Rel. norm. Peakhöhe ST-MW3	10,4	0 ± 0,96

Tabelle 3.10: Einfluß der Fettemperatur auf die Sensorsignale für das Fett Cremana bei einem FOS – Wert von 2,1

Den Erfolg der Korrektur des Einflusses der Fettemperatur auf die relativen Peakhöhen des ST-MW 3 und damit auf die Bestimmung der Qualität des gebrauchten Fritierfettes zeigt Abb. 3.67.

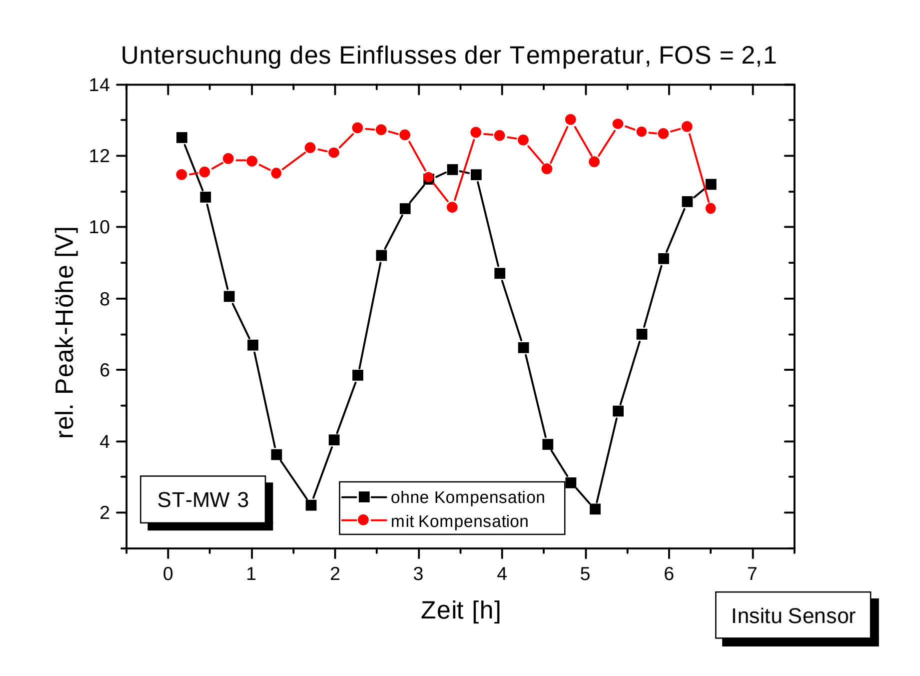


Abb. 3.67: Veranschaulichung des Erfolgs der Temperaturkompensation anhand des ursprünglichen nicht kompensierten Verlaufs der relativen Peakhöhen des ST-MW3 im Vergleich zum kompensierten Fall

Man erkennt, daß die Temperaturkompensation fettalterabhängig ist, was in der Praxis eine deutliche Einschränkung darstellt.

Untersuchung des Einflusses des Abstands des Insitu – Fühlers von der Fettoberfläche auf die Sensorsignale

Die Untersuchungen wurden nicht an der Friteuse sondern an einem Becherglas auf einer Heizplatte durchgeführt. Verwendet wurde Fett, welches bereits 10 h in der Friteuse gealtert wurde, um eine alterungsbedingte Signaländerung während den Messungen möglichst minimal zu halten (man beachte dabei, daß die normierten Sensorsignale bei einem Fettalter von 10 h nur noch schwach ansteigen). Es wurden die folgenden *Meßbedingungen* eingehalten:

Fett:	**Cremana**
Fettmasse:	100 g
Behältnis:	Becherglas
Fettemperatur:	177 °C
FOS-Wert:	3,9
Fritiergut:	keines
Entlüftungslöcher:	alle verschlossen
Abstand der Unterkante des Sensorkopfes zur Fettoberfläche:	**variabel**
Meßdauer:	2 Minuten
Sensoren:	ST-MW3: U_H = 4 V, TGS 2610: U_H = 4 V, GGS 3000: U_H = 5 V
Konstantspannung zum Auslesen der sensitiven Schicht:	0,6 V

Die Abstände wurden wie folgt variiert:

0 cm, 1cm, 0 cm, 0,5cm, 0 cm, 2 cm, 1 cm, 2 cm, 4 cm

Gemeint ist hier der Abstand Unterkante des Fühlerkopfes ↔ Fettoberfläche.

Für jede Messung wurde jeweils 100 g des in der Friteuse gealterten Fettes verwendet.

Aus Abb. 3.68 und Abb. 3.69 erkennt man, daß der gerade eingetauchte Fühler ein um einen Faktor 12 (ST-MW3-Signal) größeres Signal liefert, als der nicht - eingetauchte Fühler.

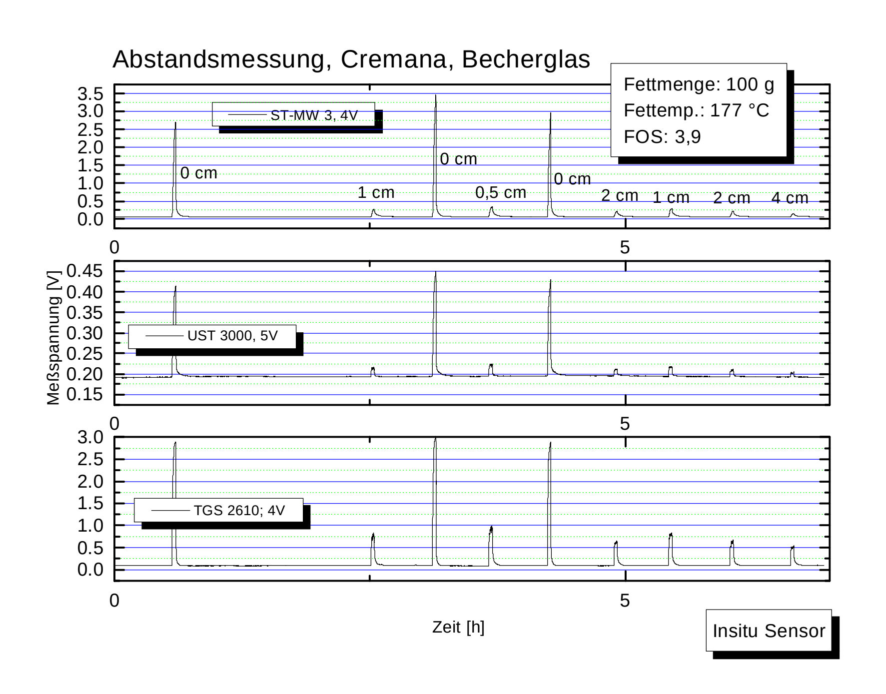


Abb. 3.68: Abhängigkeit der Sensorsignale vom Abstand des Insitu – Sensors von der Fettoberfläche

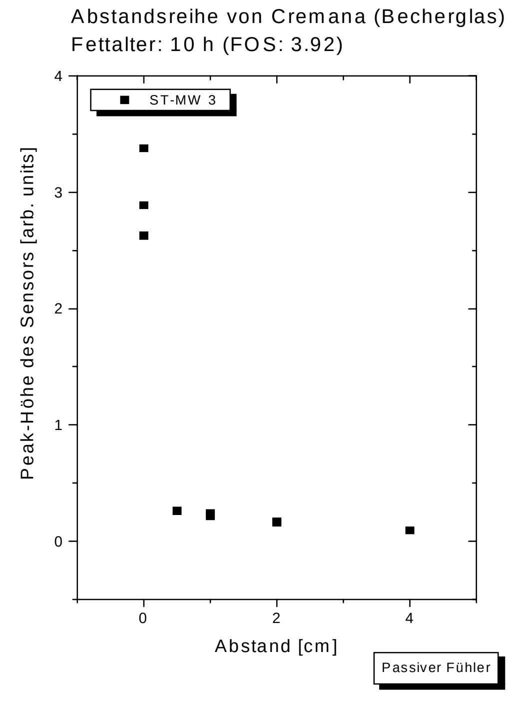


Abb. 3.69: Abhängigkeit der Peakhöhe des ST-MW3 vom Abstand des Insitu – Sensors von der Fettoberfläche

Untersuchung des Be- und Entlüftungsverhaltens des Insitu - Sensors

Die Meßbedingungen sind mit denen des vorherigen Kapitels identisch.

Die Anzahl der Öffnungen im Sensorkopf wurden wie folgt variiert:
0, 1, 2, 3, 4, 4, 3, 2, 1, 0, 3
Die Freigabe einer Öffnung erfolgt durch Herausdrehen einer Madenschraube.
Für jede Messung wurde jeweils 100 g des in der Friteuse gealterten Fettes verwendet.

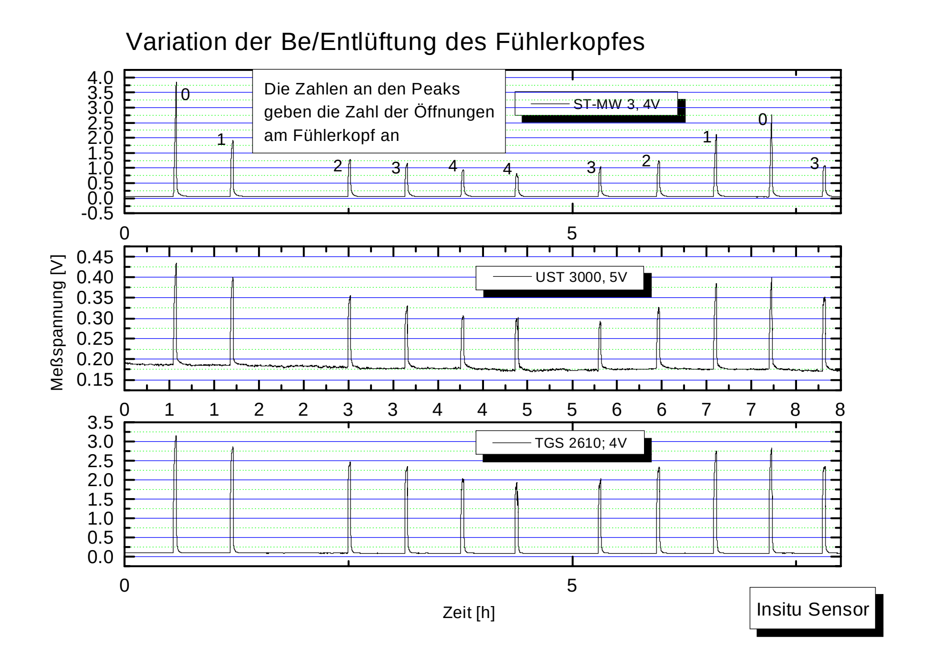


Abb. 3.70: Abhängigkeit der Sensorsignale von der Anzahl der offenen Belüftungslöcher

Man erkennt deutlich eine Abnahme des Signalhubes mit steigender Belüftung (Abb. 3.70). Dieses Verhalten ist zwar deutlich anders als beim aktiven Sensorkopf (siehe Kapitel „Aktiver Sensorkopf“ zur Exsitu – Messung kleiner Fetttröpchen), entspricht jedoch der Erwartung, daß mit zunehmender Be-/Endlüftung eine Verdünnung des Dampfes im Sensorkopfgehäuse auftritt, was sich im geringeren Meßsignal niederschlägt. Um das Verhalten beim aktiven Sensorkopf zu verstehen muß man berücksichtigen, daß beim Hochheizen des Fetttröpfchens eine starke Oxidation des Fettes erfolgt. Diese Oxidation läuft um so stärker ab, je höher die Konzentration an Sauerstoff im aktiven Sensorkopf ist. Dies ist jedoch nur bei ausreichender Belüftung des Sensorkopfes möglich.
Somit wäre dem eingetauchten, hermetisch abgeriegelten Sensorkopf der Vorzug zu geben. Ein weiterer Vorteil des unbelüfteten hermetisch dichten Sensorkopfes ist seine größere inhärente Sicherheit bei versehentlichem Fallenlassen. Wenn der Sensorkopf im Fett nicht kippt, verhindert das Luftpolster im Gehäuse ein Eindringen des Fettes.

Untersuchung der Meßdauer auf den Kurvenverlauf der Peakhöhen der Sensorsignale für den Insitu – Sensor

Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu überprüfen, ob eine Reduktion der Meßdauer unter 2 Minuten möglich ist.
Um dies zu überprüfen wurde eine Kalibriermessung herangezogen (siehe „Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Sensorsignal des ST-MW3 und dem Fettalter ↔ Kalibrationsmessungen".

Abb. 3.71 zeigt einen Beispielpeak des ST-MW3, der aus einer zweiminütigen Messung bei einem Fettalter von 6 Stunden resultiert. Man erkennt, daß das Sensorsignal nach 2 Minuten noch nicht in der Sättigung ist. Man erkennt ferner, daß der Signalanstieg jedoch zwischen 45 s und 60 s deutlich abflacht.

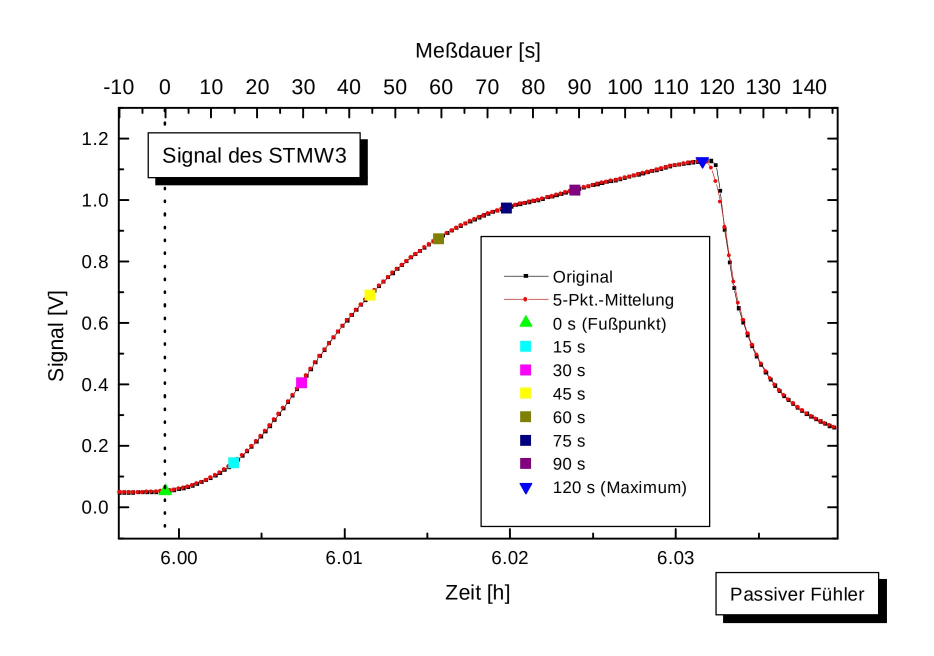


Abb. 3.71: Absolutes Sensorsignal des ST-MW3 bei einem Fettalter von 6 h. Das Intervall der Meßdatenaufnahme betrug eine Sekunde

Abb. 3.72 zeigt den Verlauf des normierten Sensorsignals ST-MW3 / TGS 2610 in Abhängigkeit von der Fettalterungsdauer für unterschiedliche Meßdauern (15 Sekunden bis 2 Minuten). Man erkennt, daß beim Übergang von 2 Minuten Meßdauer auf 1 Minute Meßdauer praktisch keine Änderung im Signalverlauf auftritt. Die Kurven sind lediglich um einen bestimmten Betrag in y-Richtung gegeneinander verschoben. Eine Meßdauer von 45 Sekunden scheint ebenfalls noch möglich.

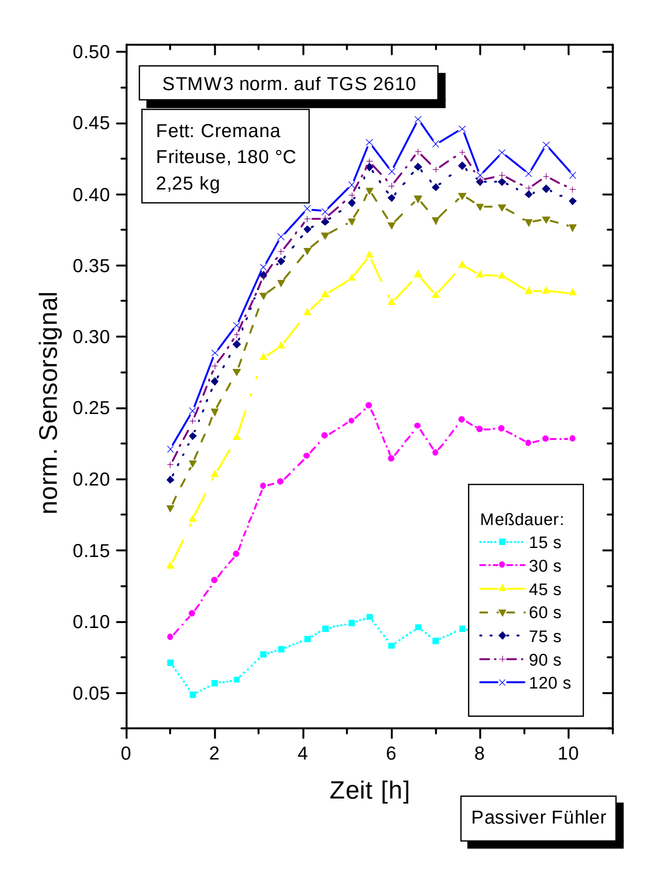


Abb. 3.72: Verlauf des normierten Sensorsignals ST-MW3 / TGS 2610 in Abhängigkeit von der Fettalterungsdauer für unterschiedliche Meßdauern

Abb. 3.73 zeigt das normierte Sensorsignal in Abhängigkeit von der Meßdauer für einen Peak bei einer Stunde und 6 Stunden Fettalterungsdauer. Betrachtet man die Differenz der Kurven bei 6 h Fettalter und 1 h Fettalter, so erkennt man ein deutliches Abknicken der Kurve unterhalb 45 s Meßdauer, während im Bereich 45 s bis 120 s die Werte konstant sind, d.h. keine Abhängigkeit der Altersvorhersage aus dem normierten Sensorsignal von der Meßdauer beobachtet wird.

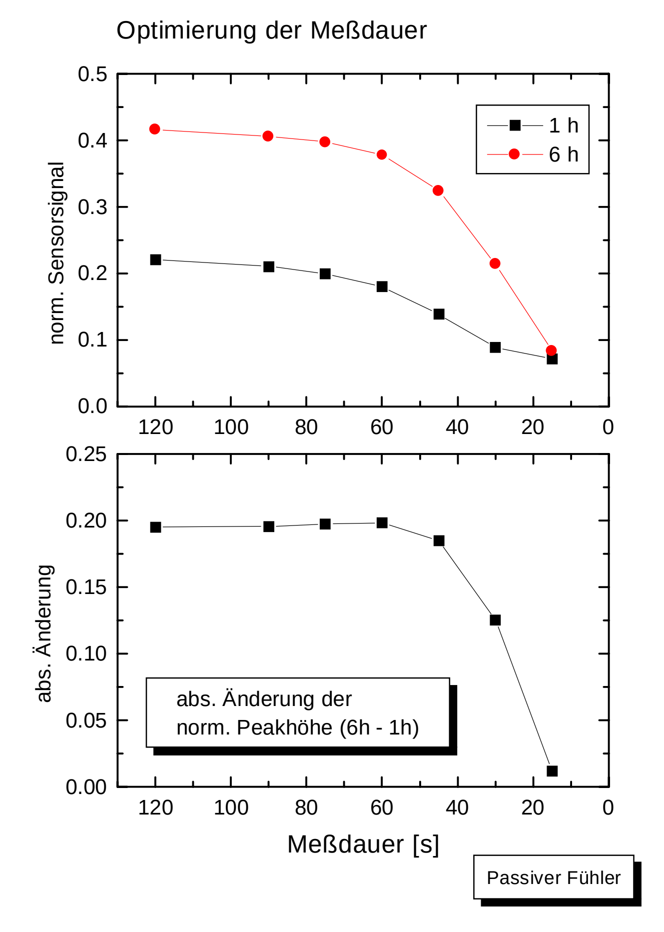


Abb. 3.73: Normiertes Sensorsignal des ST-Mw3 in Abhängigkeit von der Meßdauer für einen Peak bei einer Stunde und 6 Stunden Fettalterungsdauer

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß eine Reduktion der Meßdauer von 2 Minuten auf eine Minute durchaus sinnvoll ist. Ein Puffer von 15 Sekunden zur untersten Grenze von 45 Sekunden Meßdauer ist ausreichend.

Vergleich der Messungen an den Fritierfetten Biskin und Cremana mittels Insitu – Sensor, GC/FID, Foodoil – Sensor und Olfaktometrie (Gesamtgeruchseindruck)

Die Abb. 3.74 zeigt den Verlauf der *FOS-Werte* (DK) von Biskin (Marke Lucull) und Cremana (Marke Rau) im Vergleich. Biskin hat eine deutlich niedrigere Anfangspolarität (FOS = 0,95) im Vergleich zu Cremana (FOS = 1,71). Aufgrund der praktisch identischen Kurvensteigungen bleibt die Differenz der FOS-Werte vom Anfang über die gesamte Fritierdauer (10 h) erhalten ($FOS_{Biskin,\ 9,5\ h}$ = 3, $FOS_{Cremana,\ 9,5\ h}$ = 3,74). Damit hat Biskin die RFS (= relative Fritierstabilität, also Zeit, nach der der FOS-Wert 3,0 beträgt) nach 9,5 h erreicht, während dies bei Cremana bereits nach 6,5 Stunden der Fall war. Legt man nur den FOS-Wert als Kriterium für Fettqualität und somit für den Zeitpunkt des Fettaustausches zugrunde, so müßte daß Fett Cremana ca. 3 h früher ausgetauscht werden als das Biskin.

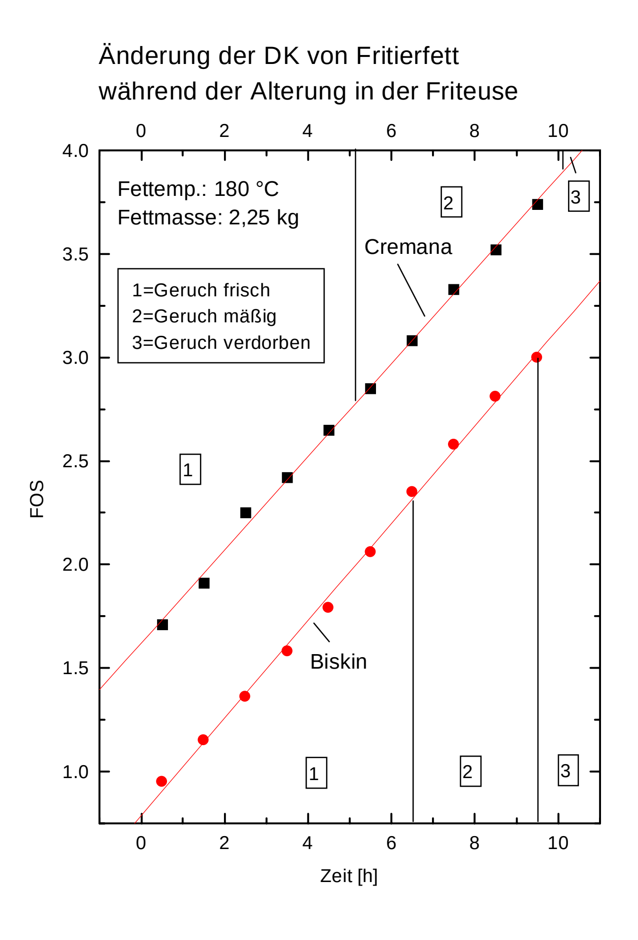


Abb. 3.74: Verlauf der *FOS-Werte* (DK) von Biskin und Cremana mit Geruchsbeurteilung

Nach der *Geruchsbeurteilung* beginnt der Toleranzbereich (also der Bereich, innerhalb dem das Fett ausgetauscht werden sollte) bei Cremana nach etwas über 5 h und endet nach etwas über 10 h, d.h. dann kann das Fett als verdorben betrachtet werden. Bei Biskin beginnt der Toleranzbereich zwischen 6 und 7 h und endet zwischen 9 und 10 h. Dies bedeutet, daß nach der organoleptischen (=sensorischen) Bewertung das Biskin zunächst länger frisch bleibt (ca. 6,5 h) im Vergleich zu Cremana (ca. 5 h), danach allerdings gegenüber dem Cremana beschleunigt altert und früher als verdorben gilt.

Nach den *Sensormessungen* mit dem Insitu - Sensor (Abb. 3.75) beginnt das Biskin nach einer Stunde mit einem normierten Sensorsignal (ST-MW3 / TGS 2610) von 0,17, während das

Cremana einen Wert von 0,22 zu Beginn aufweist. Dies ist korreliert mit dem totalen Gehalt an polarem Material (FOS-Wert) zu Beginn der Messung, der für Biskin ebenfalls niedriger ist als für Cremana. Damit eignet sich der Insitu - Sensor zur Bestimmung der Fettqualität bzw. zur Bestimmung der zu erwartenden Lebensdauer von frischem Fritierfett in gleicher Weise wie der Foodoil-Sensor.
Die normierten Sensordaten zeigen allerdings oberhalb 7 h einen beschleunigten Verderb von Biskin gegenüber Cremana. Dies steht in Einklang mit der Geruchsbeurteilung, wonach Biskin früher als verdorben einzustufen ist.

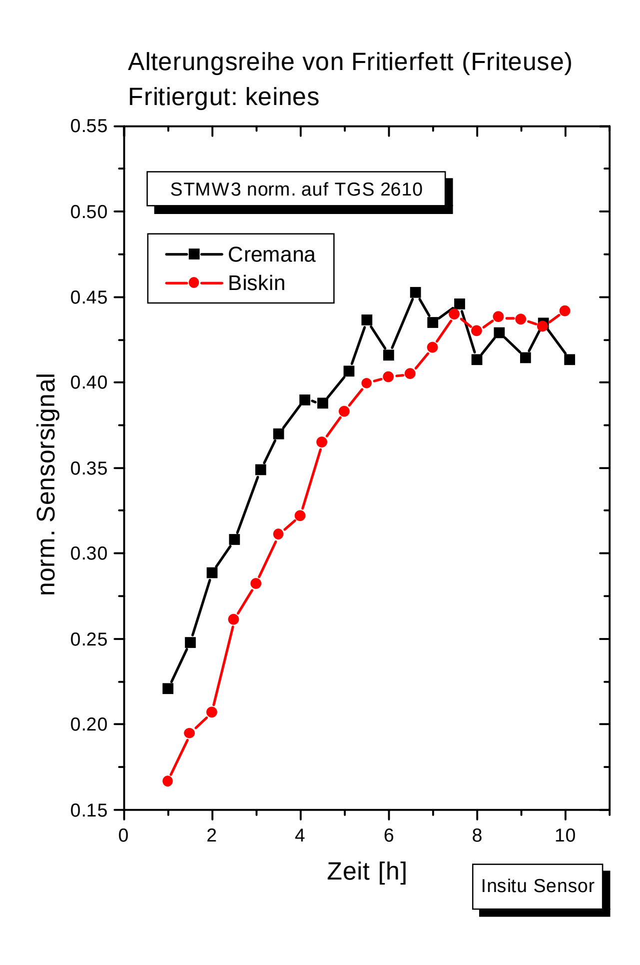


Abb. 3.75: Verlauf der normierten Sensorsignale für die Fritierfette Biskin und Cremana

Fazit:

Die normierten Sensordaten sind wie erwartet mit dem Geruchseindruck des gebrauchten Fritierfettes korreliert. Einem Sensormeßwert kann direkt ein entsprechender „Geruchswert" zugeordnet werden. Der Insitu - Sensor ermöglicht somit die Objektivierung des subjektiven Geruchseindruck durch Angabe des normierten Sensorsignals. Dies bedeutet, daß unterschiedliche Fette mit dem gleichen (geruchlichen) Verdorbenheitsgrad, die gleiche Anzeige auf dem Gerät hervorrufen. Diese Eigenschaft kann der Foodoil-Sensor nicht aufweisen, der immer einen durch die Anfangspolarität bedingten „Off-set" aufweist und somit dem „sensorischen" Zustand des Fettes keine Rechnung trägt.
Die normierten Sensordaten sind zusätzlich geeignet, eine Aussage über die Fritiertauglichkeit eines frischen Fettes zu machen, da hier eine direkte Korrelation zwischen dem normierten Sensorsignal und dem totalen Gehalt an polaren Substanzen besteht, wie beim Foodoil-Sensor.

Untersuchung des zeitlichen Mindestabstands zwischen zwei Messungen ↔ Pausenzeitverhalten der Gassensoren

Die Messungen wurden mit dem passiven Sensorkopf durchgeführt. Es wurden die Sensorsignale von ST-MW3, TGS 2610 und GGS 3530 (Low-Power) aufgezeichnet. Gleichzeitig wurde die Temperatur mit Hilfe eines Pt 100 mit aufgezeichnet. Die Auswertung beschränkt sich auf den ST-MW3, dessen absolute Peakhöhen, relative Peakhöhen, normierte Peakhöhen und relative normierte Peakhöhen ausgewertet wurden.

Meßbedingungen:

Fett:	**Cremana**
Fettmasse:	2,25 kg
Behältnis:	Friteuse (Moulinex)
Fettemperatur:	180 °C
Fritiergut:	keines
Entlüftungslöcher:	alle verschlossen
Abstand der Unterkante des Sensorkopfes zur Fettoberfläche:	0 mm
Meßdauer:	1 Minuten
Meßintervall:	**variabel**
Gesamtalterungsdauer:	ST-MW3: U_H = 4 V, TGS 2610: U_H = 4 V, GGS 3530 (Low-Power): U_H = 4 V, Pt 100: M-FK 1020
Konstantspannung zum Auslesen der sensitiven Schicht:	0,56 V

Die Meßdauer betrug eine Minute. Es wurde jeweils in den Intervallen 30 min, 15 min, 10 min, 5 min und 3 min, jeweils vom Start einer Messung gerechnet, gemessen. D.h. die Pausen zwischen den Messungen betrugen 29 min, 14 min, 8 min, 4 min, 2 min und 1 min. Dieser Zyklus wurde mehrmals bis zum Erreichen der maximalen Fettnutzungsdauer (=10 h) wiederholt.

Die Messung ist in den Abb. 3.75 – 3.79 dargestellt.

Rohdaten (Abb. 3.75):

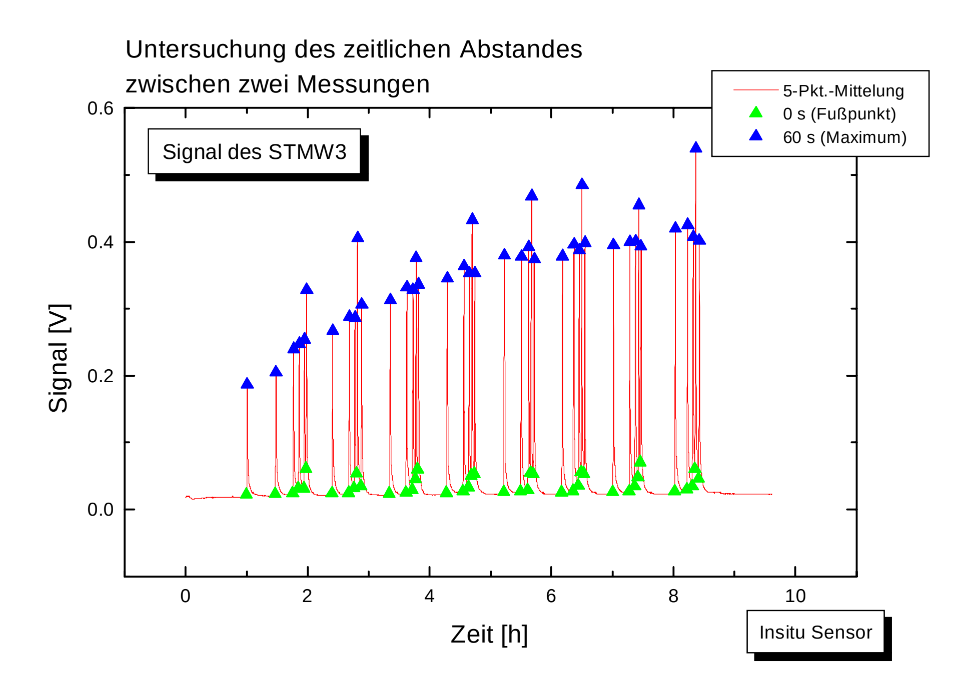


Abb. 3.75: Meßsignale des ST-MW3 bei der Untersuchung des zeitlichen Abstands zwischen zwei Messungen. Man erkennt deutlich die „Ausreißer“, die auf Abweichungen von der Solltemperatur zurückgehen

Für die Bestimmung der Peakhöhen wurden die tatsächlichen Maxima verwendet. Diese liegen auf ±2 Sekunden genau eine Minute hinter dem Fußpunkt, also dem Meßbeginn einer Messung.
Zur Bestimmung der Peakhöhen wurde zur Glättung der Rohdaten eine 5 – Punkte – Mittelung verwendet, d.h. es wird jeweils über 5 Punkte gemittelt und der erhaltene Wert dann für den mittleren Punkt eingesetzt. Danach wird das 5 – Punkte – Fenster um einen Punkt weiter verlegt, usw.
In jedem Meßzyklus (insgesamt 8) wurden die Pausen zu 29 min, 14 min, 4 min, 2 min und 1 min gewählt. Der Temperaturgang der Friteuse liegt im Bereich 177 °C – 189 °C. Bei den Messungen kommt es darauf an, daß immer in der gleichen Zyklusphase gemessen wird. Dies ist bei allen Messungen der Fall (hier betrug die Temperatur 177,7 °C ±0,5 °C), außer bei den Messungen mit 2 Minuten Pausenintervall (man erkennt in der Abb. 3.75 die abnorm hohen Peaks, die durch eine im Vergleich zu hohe Temperatur hervorgerufen wurden), da ein Messung bei der üblichen Temperatur nicht möglich war (Temperaturzyklus der Friteuse, 12 °C Temperaturschwankung in 7 Minuten).

Die Peakhöhen werden daher aus den Betrachtungen ohne Verlust herausgenommen, da sie aus den vorhandenen Daten interpolierbar sind. Die Peakmaxima (vom Nullpunkt der y-Achse aus gerechnet) sind praktisch unabhängig von der Pausenzeit. Die Fußpunkte steigen deutlich mit abnehmender Pausenzeit an.

<u>Relative Peakhöhen (Abb. 3.76):</u>

Man erkennt noch einmal die temperaturbedingt nicht zu verwendenden Ausreißer. Der Verlauf der relativen Peakhöhen (um Ausreißer bereinigt) zeigt eine Sägezahn – Struktur, die offenbar durch die Pausenzeiten bedingt wird. Hier ist zu beachten, daß bei der Bildung der relativen Peakhöhen (y-Wert des Maximums minus y-Wert des Fußpunktes dividiert durch y-Wert des Fußpunktes) der Fußpunkt jeweils zu Beginn einer Messung verwendet wurde. Dies

wirkt sich offenbar ungünstig aus, da die Lage der Fußpunkte deutlich von der Pausenzeit abhängt (Abb. 3.77). Es empfiehlt sich daher bei Wiederholungsmessungen mit permanent angeschaltetem Gerät den Fußpunkt, der zu Beginn der ersten Messung nach dem Einschalten des Gerätes ermittelt wurde, für alle folgenden Messungen zu verwenden, um so möglichst niedrige Pausenintervalle ermöglichen zu können.

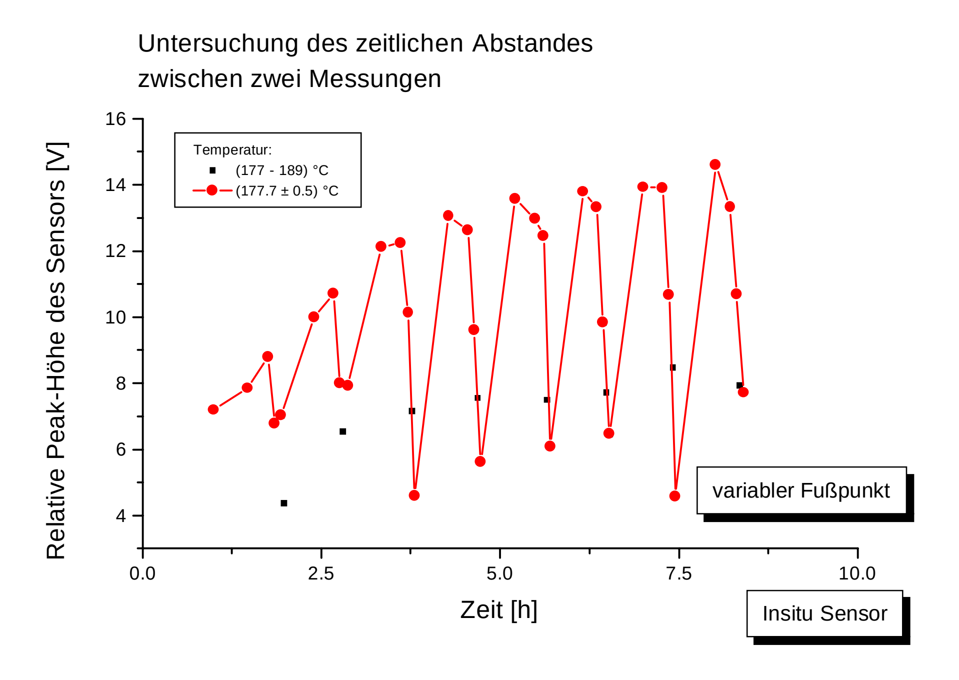


Abb. 3.76: Verlauf der relativen Peakhöhen des ST-MW3 mit variablem Fußpunkt

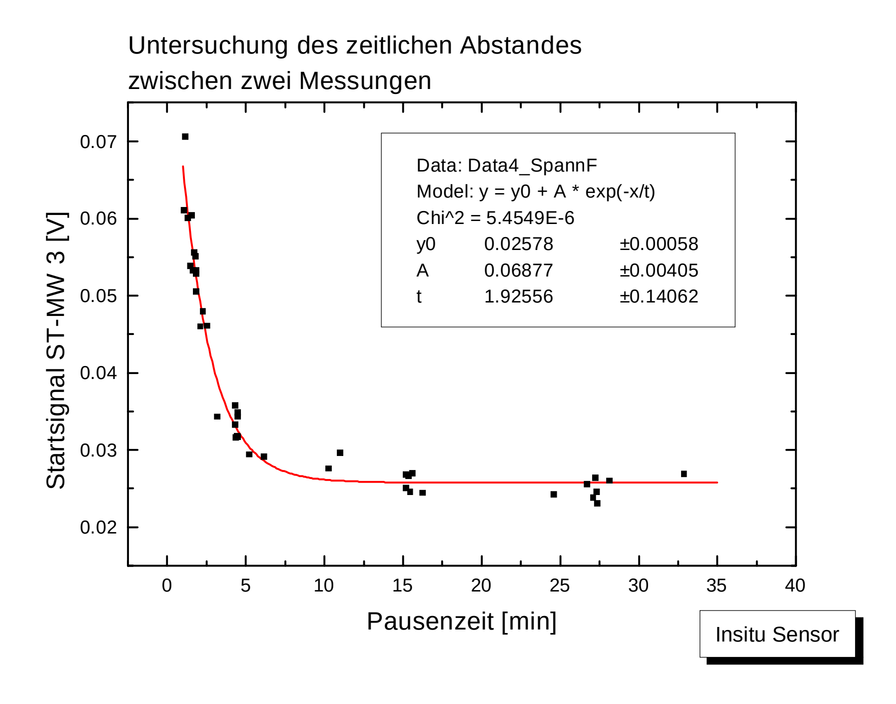


Abb. 3.77: Abhängigkeit der Lage des Fußpunktes von der Pausenzeit zwischen zwei Messungen

Wie obige Untersuchungen zeigen, hat die Wahl des Fußpunktes einen wesentlichen Einfluß auf die realisierbare Pausenzeit zwischen zwei Messungen. Dabei erweist es sich als ungünstig, den Fußpunkt direkt vor einer Messung zu wählen, wenn kurz davor eine Messung erfolgte (bei den Kalibrationsmessungen aus dem Kapitel „Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Sensorsignal des ST-MW3 und dem Fettalter ↔ Kalibrationsmessungen“stellt dies kein Problem dar, da hier die Pausenzeiten zwischen zwei Messungen mit 30 Minuten absichtlich sehr groß gewählt wurden). Es empfiehlt sich daher einen Fußpunkt zu wählen, bei dem sichergestellt ist, daß die vorhergehende Messung ausreichend lange zurück liegt. Hier wurde dies dadurch realisiert, daß jeweils der Punkt nach dem 30 minütigen Pausenintervall als Fußpunkt für den darauf folgenden Meßzyklus gewählt wurde.

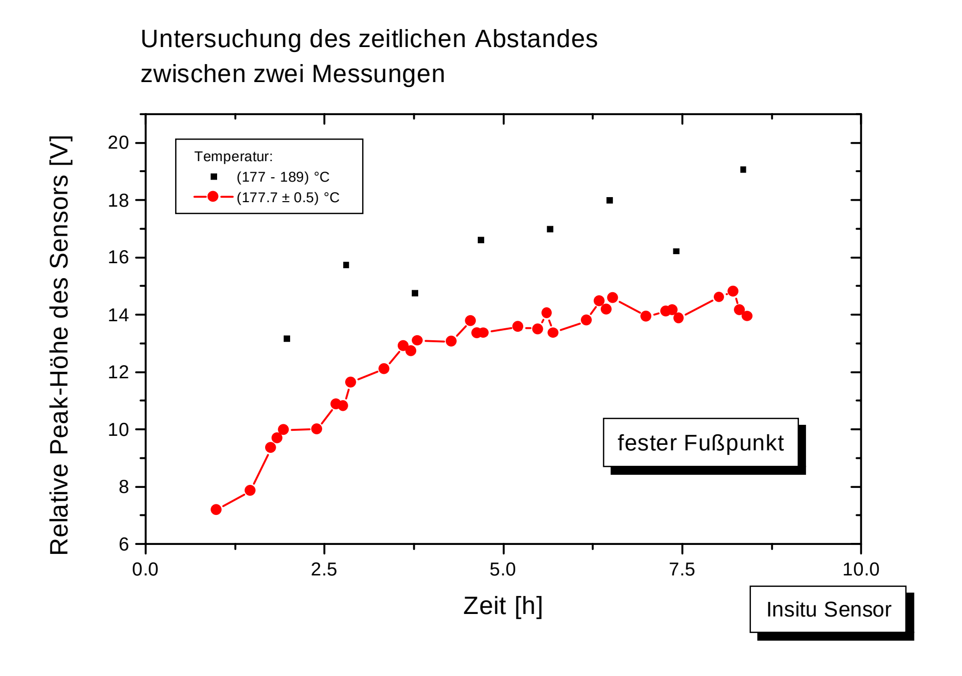


Abb. 3.78: Verlauf der relativen Peakhöhen des ST-MW3 mit festem Fußpunkt

Die Abb. 3.78 zeigt die Ergebnisse mit dem verbesserten Auswertealgorithmus (fester Fußpunkt).
Für den ST-MW3 gelten folgende Kenngrößen:
$T_{90} = 5$ s
$T_{95} = 22$ s
$T_{99} = 110$ s
Nach einer Minute Pausenzeit beträgt das Signal ca. 98 % des Endwertes.

Zusammenfassung zur Untersuchung der Pausenzeit zwischen zwei Messungen

Als wesentliches Resultat ist herauszustellen, daß bei der Bestimmung der relativen Peakhöhen der **Fußpunkt direkt nach dem Einlaufen** der Sensoren verwendet werden muß und nicht der Fußpunkt direkt vor einer Messung. Der Grund dafür ist, daß der Fußpunkt des ST-MW3 von der Pausenzeit abhängt, die Peakhöhe dagegen praktisch nicht. Ferner ist festzustellen, daß bei den normierten Sensorsignalen die Pausenzeiten deutlich ungünstiger ausfallen als bei den relativen Signalen des ST-MW3 alleine, da der TGS 2610 ein deutlich ungünstigeres Pausenzeitverhalten aufweist als der ST-MW3. Abb. 3.79 zeigt den prozentualen Anteil des Endwertes des Signals in Abhängigkeit von der Pausenzeit.

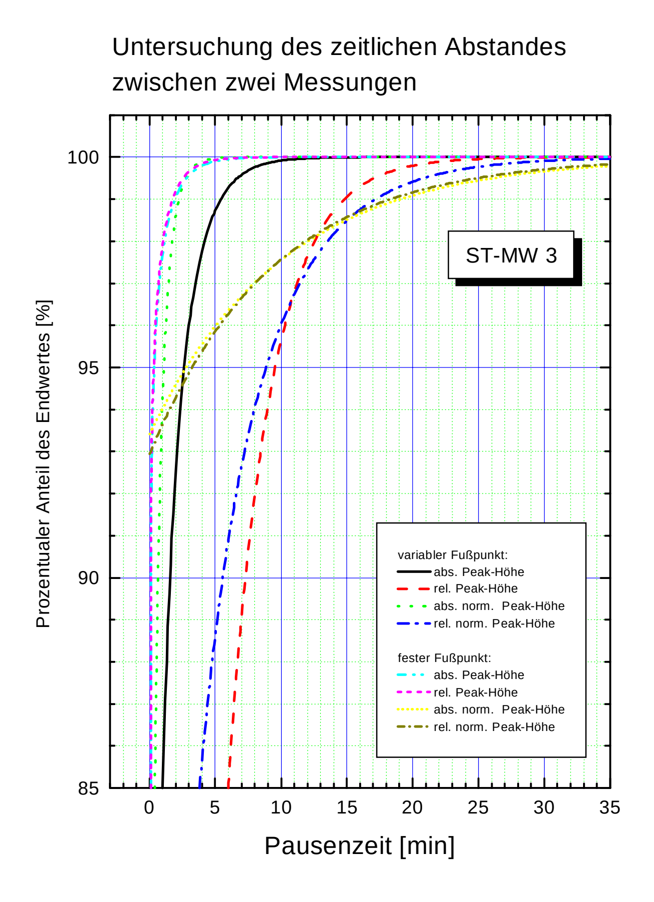


Abb. 3.79: Prozentualer Anteil des Endwertes des Signals des ST-MW3 in Abhängigkeit von der Pausenzeit für unterschiedliche Auswerteverfahren

Untersuchung des Sättigungsverhaltens der Sensoren:

Zur Untersuchung des Sättigungsverhaltens der Sensoren wurde der Insitu - Sensor für eine Stunde über das heiße Fett (180 °C, Marke Cremana, FOS Wert vor der Messung: 5,34, FOS Wert nach der Messung: 5,49) gebracht.

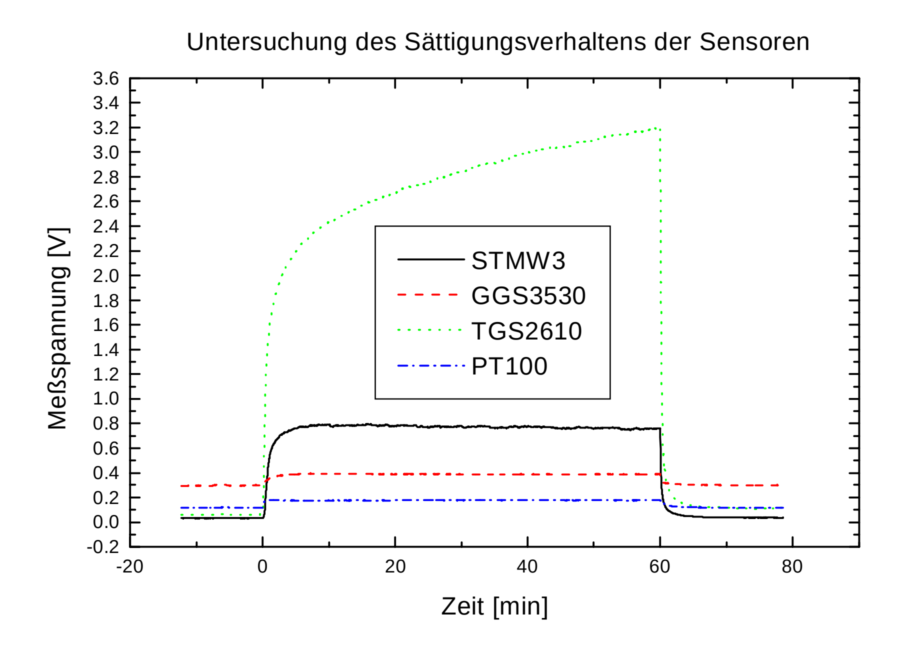


Abb. 3.80: Verlauf der Sensorsignale bei einer Verweildauer des Insitu – Sensors von einer Stunde über dem 180 °C heißen Fritierfett

Wie die Abb. 3.80 zeigt, kommen sowohl der ST-MW3 als auch der GGS 3530 T während der Meßdauer in die Sättigung. Der TGS 2610 läuft selbst nach einer Stunde Meßdauer noch mit einem deutlichen Anstieg.

Kurvendiskussion:
Anstieg:
Nach einer Minute beträgt das Signal des ST-MW3 64 % des Sättigungswertes, nach zwei Minuten sind es 84 %. Die T_{90} – Zeit beträgt 3 Minuten.
Abklingen:
Nach einer Minute ist der ST-MW3 bis auf 10 % seines Nullpunktsignals angekommen, nach 2 Minuten sind es 4,7 %. Die T_{90} – Zeit beträgt hier eine Minute.

Ferner interessiert folgende Frage:
Welchen Fehler erhält man, wenn man die Meßzeit von einer Minute nicht exakt einhält?
Abb. 3.81 gibt eine Antwort auf die Frage. Dabei wurde die Peakhöhe bei 0 Sekunden Abweichung (also nach einer Minute Meßdauer) mit 100 % angesetzt.

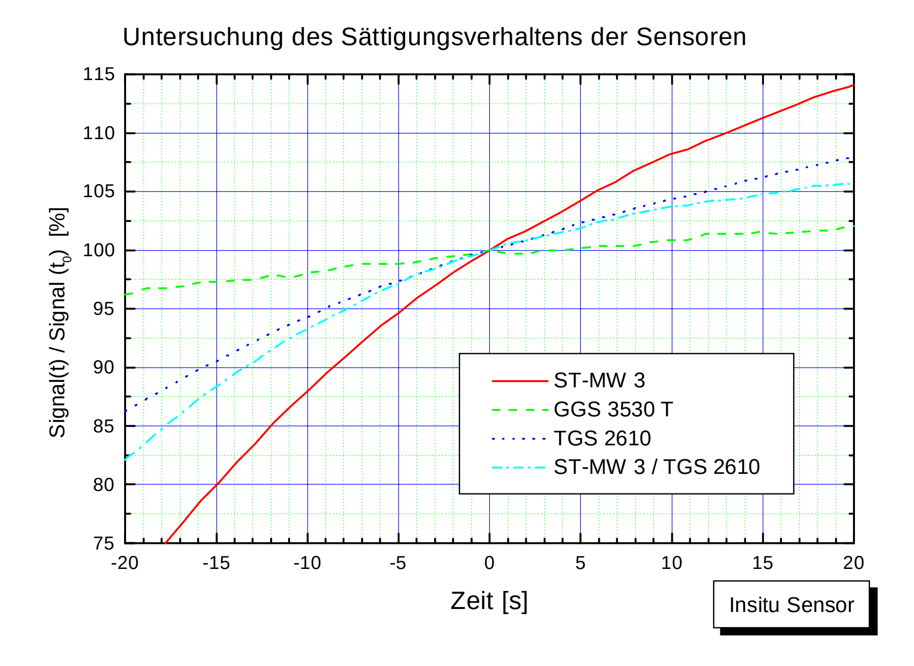


Abb. 3.81: Systematischer Fehler, den man eingeht, wenn man die Meßdauer von einer Minute nicht exakt einhält, in Abhängigkeit von der zeitlichen Abweichung

Untersuchung des Einlaufverhaltens des ST-MW3 - Extrapolation des Einlaufverhaltens ↔ Dauer bis zur Meßbereitschaft des Insitu – Sensors

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Sensoren in eingelaufenem Zustand untersucht, d.h. vor einer Messung waren die Sensoren wenigstens einen Tag bei der entsprechenden Heizspannung in Betrieb. Wenn man die Sensoren z.B. in einem Handgerät einsetzen will, kommt es jedoch auf möglichst schnelle Einsatzbereitschaft an, d.h. es muß bei nicht vollständig eingelaufenen Sensoren gemessen werden. Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Fehler man eingehen muß, wenn man im nicht stationären Fall des Grundleitwertes mißt. Man muß allerdings berücksichtigen, daß eine Messung erst erfolgen kann, wenn der Sensor seine Betriebstemperatur erreicht hat.
Aus Voruntersuchungen ist bekannt, daß der ST-MW3 die größte Zeitkonstante aufweist, so daß die Dauer bis zur Meßbereitschaft durch den ST-MW3 bestimmt wird, so daß nur dieser Sensor im Folgenden betrachtet wird.

1. **Messung:** 6 Einschaltvorgänge im Abstand von ca. 25 min per Zeitschaltuhr durchgeführt

2. Startparameter für Programm zur Parameterschätzung (Abb. 3.82)
- mittleres Einschaltverhalten bestimmt
- starke Signalschwankungen innerhalb der ersten 50 s nach Einschalten
- Parameterschätzung des mittleren Einlaufverhaltens von 50 s bis 25 min nach Einschalten mit Fit-Funktion $y = y_0 + A \cdot e^{-x/t}$ liefert Startparameter (y_0, A, t) für Programm zur Parameterschätzung

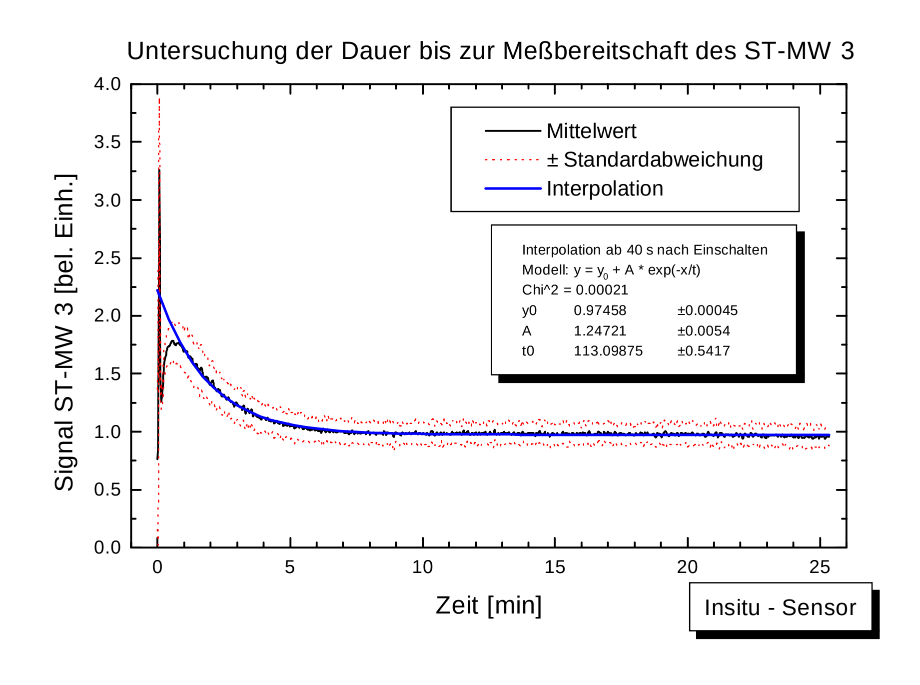


Abb. 3.82: Einlaufverhalten des ST-MW3 ermittelt aus 6 Einschaltvorgängen

3. Vergleich der Dauer bis zur Meßbereitschaft für eine Extrapolation mit 3, 2 und 1 variablen Parametern (siehe Abb. 3.83)
- Extrapolation mit 2 var. Parametern (y_0 und A) liefert kleinste rel. Abweichung von Signalendwert

- Minimale Einlaufzeit von 3 Minuten bei einer rel. Abweichung unter 5 % möglich (ohne Extrapolation beträgt die rel. Abweichung 25 % vom Endwert)

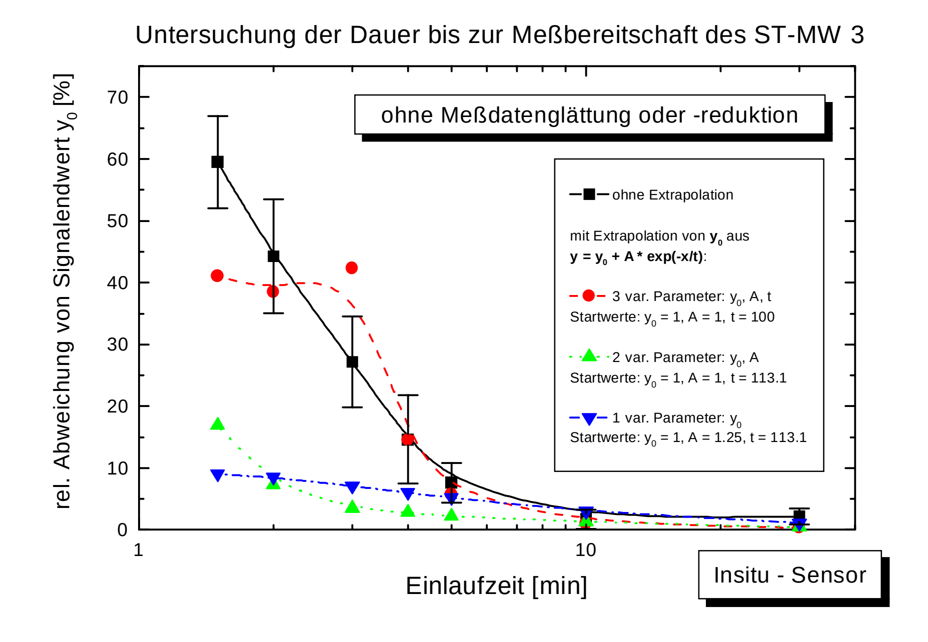


Abb. 3.83: Relative Abweichung vom Signalendwert in Abhängigkeit von der Einlaufzeit für verschiedene Extrapolationen

4. Untersuchung zur Verbesserung der Extrapolation durch Datenglättung

- Eine 10-Punkte-Glättung der Meßdaten führte zu keiner Verbesserung der Extrapolation (Abb. 3.84)

5. Untersuchung zur Verringerung der Rechenzeit der Extrapolation durch Reduktion auf 10 Meßpunkte

- Leichte Verschlechterung der Extrapolation bei Parameterschätzung mit 2 var. Parametern (Abb. 3.84)
- Keine Erhöhung der Fehlerhäufigkeit bei Durchführung der Extrapolation mit 2 var. Parametern (keine Fehler aufgetreten), jedoch bei der Durchführung der Extrapolation mit 3 var. Parametern (Abb. 3.85)

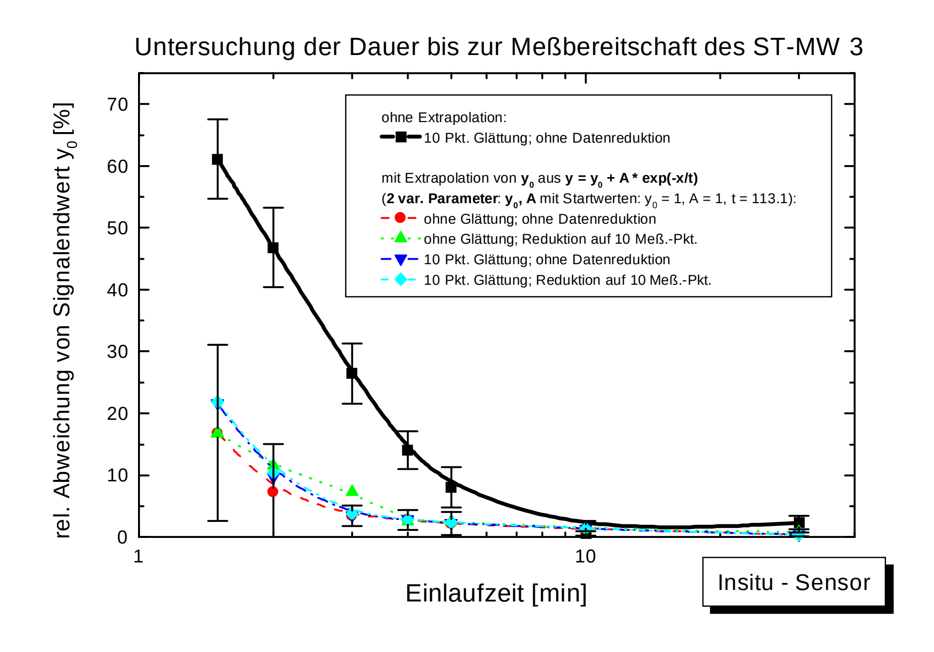


Abb. 3.84: Relative Abweichung vom Signalendwert in Abhängigkeit von der Einlaufzeit Unter Berücksichtigung von Datenglättung und Datenreduktion

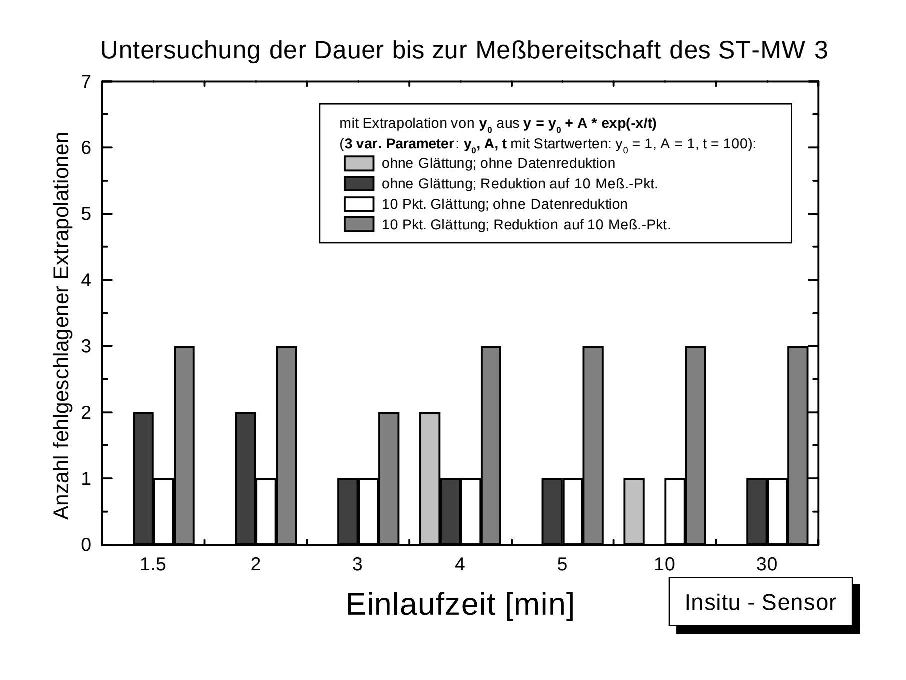


Abb. 3.85: Fehlerhäufigkeit bei der Extrapolation mit drei variablen Parametern bei Datenglättung und Datenreduktion

Zur Extrapolation des Signalendwertes des ST-MW 3 werden die Meßdaten des Zeitintervalls 50 s bis 3 min nach dem Einschalten des Gerätes aufgezeichnet und die Funktion $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{y_0} + \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{e}^{-x/t}$ an die Meßdaten angepaßt. Die Startwerte der Parameter y_0, A und t werden aus Kalibrationsmessungen mit Hilfe des Extrapolationsprogrammes (wie oben im Zei-

tintervall 50 s bis 25 min) mit 3 var. Parametern bestimmt und im Gerät gespeichert. Zur Anpassung wird der Parameter t konstant gehalten. Die Abb. 3.86 –3.88 zeigen ein Beispiel einer solchen Extrapolation für 6 Einschaltvorgänge.

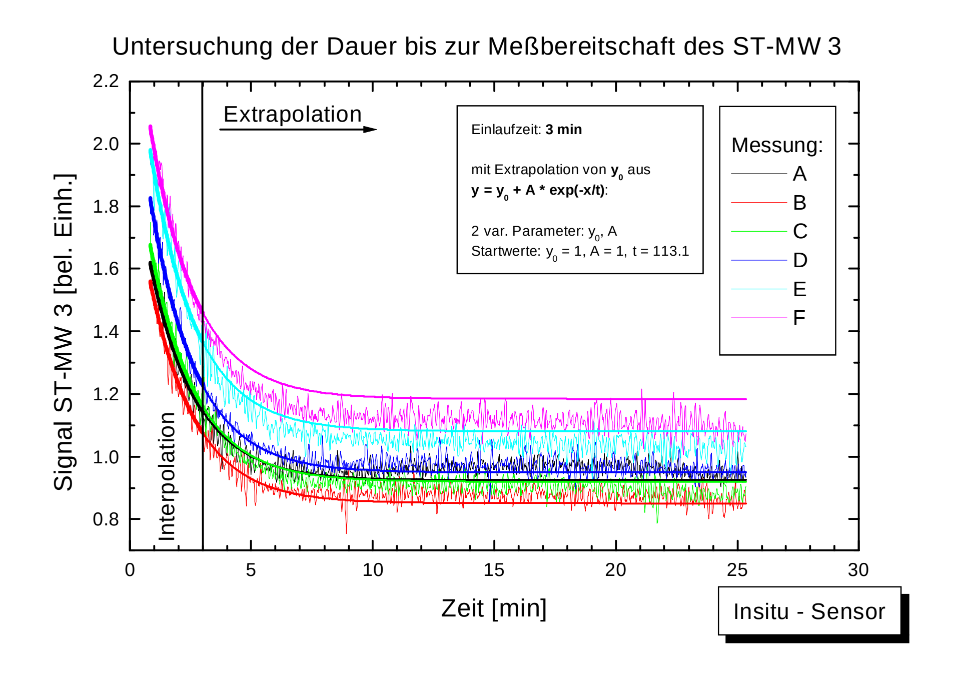


Abb. 3.86: Extrapolation des Signals des ST-MW3 nach 3 min Einlaufzeit mit 2 variablen Parametern für 6 Einlaufvorgänge

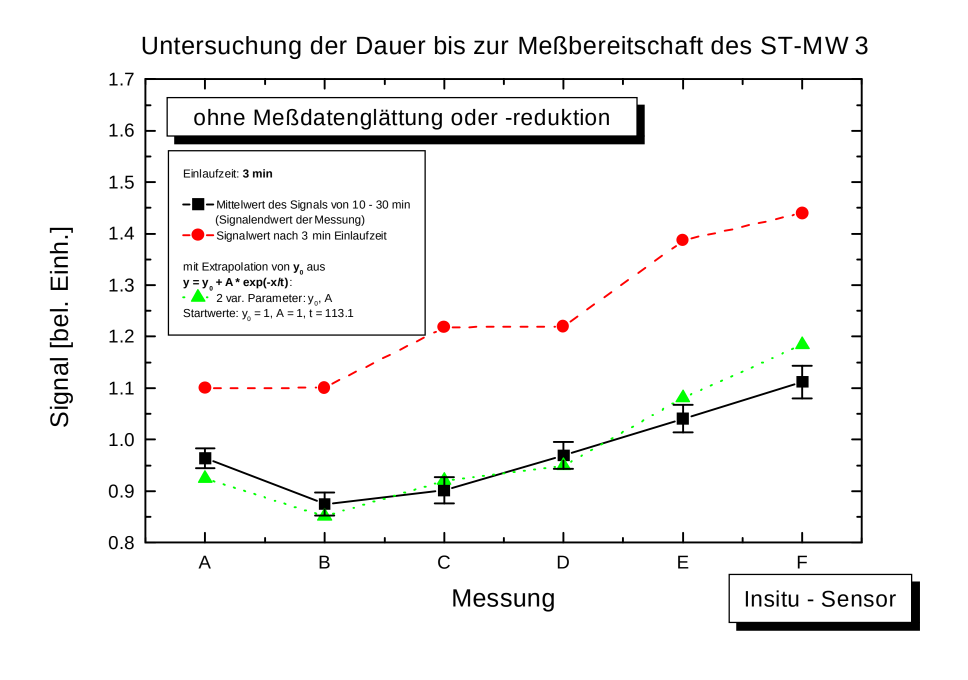


Abb. 3.87: Vergleich des extrapolierten Signals nach 3 min Einlaufzeit mit dem Signal eines eingelaufenen Sensors

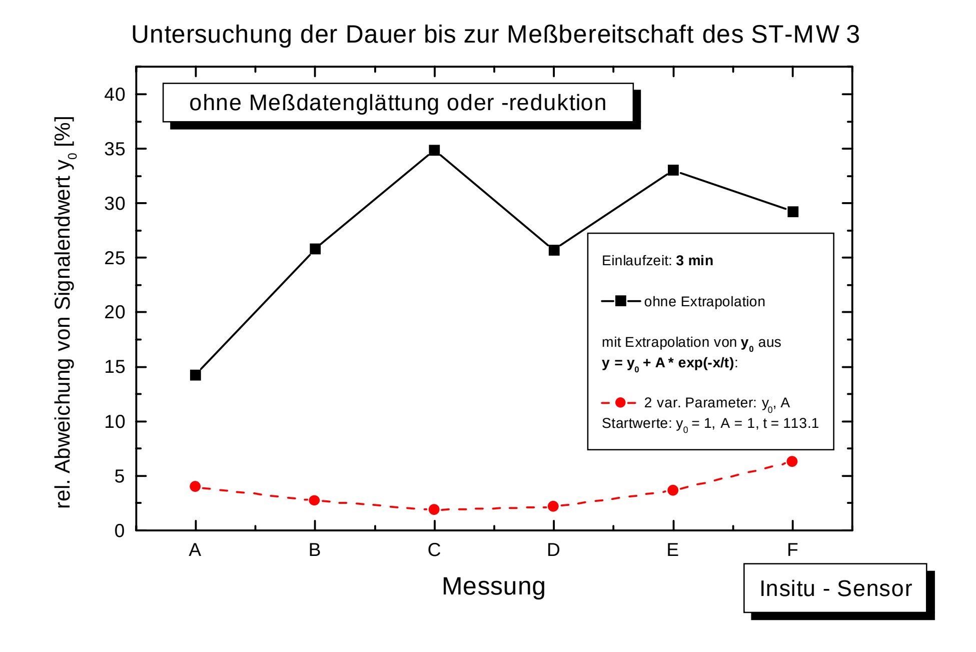


Abb. 3.88: Vergleich der relativen Abweichung vom Signalendwert für 3 min Einlaufzeit mit und ohne Extrapolation

Anschaulich bedeutet die Extrapolation mit 2 variablen Parametern, daß gewährleistet sein muß, daß die Zeitkonstante der Einlauftransiente exemplarunabhängig ist.
Will man den Insitu – Sensor mit Sensoren unterschiedlicher Chargen betreiben, wird es voraussichtlich notwendig sein, eine schnelle Rekalibration der Startwerte der Parameter y_0 und A durchzuführen. Desweiteren wird es nötig sein zu untersuchen, ob eine Nachführung der Startwerte, d.h. eine Verrechnung und Speicherung aktuell bestimmter Parameter y_0 und A mit den bereits gespeicherten, benötigt wird, um einen dauerhaft stabilen Lauf des Verfahrens zu ermöglichen.

Zusammenfassung der Meßunsicherheiten

In der folgende Tabelle (Tabelle 3.11) sind noch einmal die Meßunsicherheiten und statistischen Fehler zusammengestellt, die bei der Altersvorhersage von gebrauchtem Fritierfett mit Hilfe des Halbleiter Gassensors ST-MW3 zu berücksichtigen sind.

Reproduzierbarkeit (4 Messungen unter gleichen Bedingungen)	Mittlerer Fehler: ± 8 % Maximaler Fehler: ±17 %
Fehler Nichteinhaltung der Meßzeit von 1 Minute	±5 sek entspr. ± 5% Fehler
Fehler bei Abweichung von der Solltemperatur von 180 °C pro 10 °C	± 19 % ohne Kompensation ±5 % mit Kompensation (Pt 100)
Zeitabh. Feuchteeinfluß	+12 % 20 min nach dem Fritieren
Fehler Feuchte	Ohne Kompensation: Max. Fehler 10 min. nach dem Fritieren: +40 % Mittlerer Fehler: +20 % Mit Kompensation (GGS 3530 T): Max. Fehler 10 min. nach dem Fritieren: +3 % Mittlerer Fehler: +2 %
Fehler bei einer Pausenzeit von 1 min	-2 % bei 1 min
Fehler bei einer Einlaufzeit von 5 min	-30 % ohne extrapol. -18 % mit 3 var. Par. -6 % mit 2 var. Par.
Fehler bei einer Einlaufzeit von 10 min	-13 % ohne extrapol.

Tabelle 3.11: Übersicht über Meßunsicherheiten bzw. statistische Fehler

Es wurde zunächst die folgenden Hochheizvarianten getestet:

a) Nach einer Vorlaufzeit von drei Minuten wurde die Heizspannung abrupt eingeschaltet und für eine gewisse Zeit konstant gehalten. Neben den Signalen der Gassensoren wurde das Signal des Pt 100 als Maßstab für die Temperatur aufgenommen. Der Anfangsanstieg der Heizrampe beträgt ca. 3 °C/s.

Hierbei soll zunächst das prinzipielle Verhalten der Sensoren im neuen Sensorkopf untersucht werden.
Dazu wurde zunächst frisches, nur kurz hochgeheiztes und im Ofen mehrere Stunden bei 180 °C gealtertes Fett verwendet.
Nach drei Minuten wurde hier die Heizspannung für das Substrat, auf dem sich das Fetttröpchen befindet, abrupt auf 5 V gebracht. Dies entspricht einer Sättigungstemperatur von ca. 210 °C. Die Heizrate direkt nach dem Einschaltung der Heizspannung beträgt ca. 3 °C/s. (Bem.: Aufgrund eines versehentlich zu hoch gewählten Verstärkungsfaktors schlägt der ST-MW3 an. Dies hat eine Überlastung der Meßbox zur Folge, was den geringfügigen Signaleinbruch des PT-100 – Signals zur Folge hat). Die Abb. 3.89 zeigt die relativen Signaländerungen von ST-MW3 und UST 3000 für frisches und altes Fett, sowie das Signal des PT 100 für die beiden Messungen (Bem.: Normiert wurde bei der Berechnung der relativen Signaländerung auf das Signal nach den drei Minuten Vorlaufzeit).

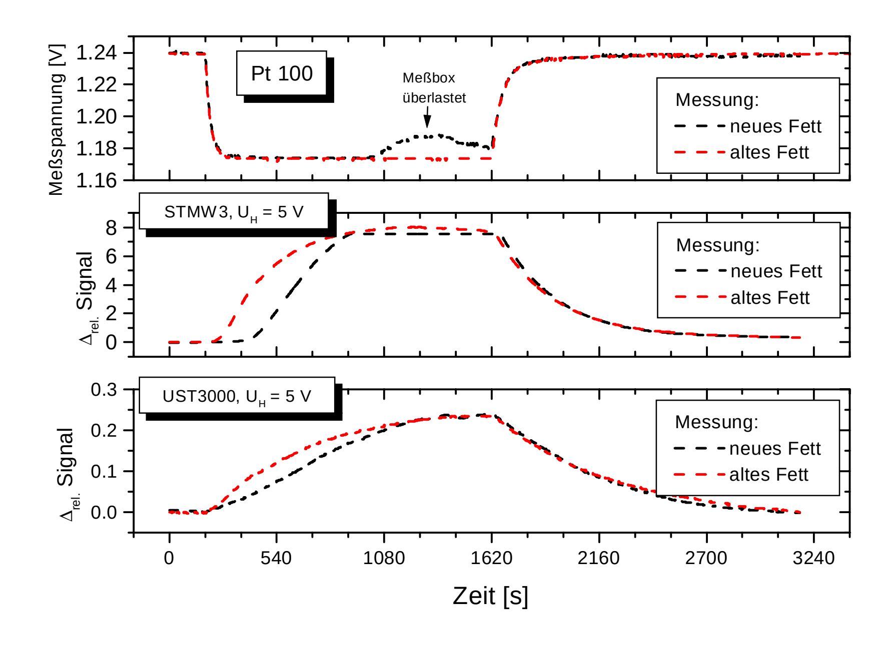


Abb. 3.89: Relative Signaländerungen von ST-MW3 und UST 3000 für frisches und altes Fett, sowie das Signal des PT 100 für die beiden Messungen

Die Sensoren im Einzelnen:

<u>ST-MW3:</u>
Das Signal bei altem Fett steigt schon in der Hochheizphase (oberhalb 150 °C) deutlich an, während das Signal bei frischem Fett erst deutlich später (ca. 3 Minuten) ansteigt. Weiteren Aufschluß liefert die Differenz der Signale von altem und frischem Fett (Abb. 3.90).

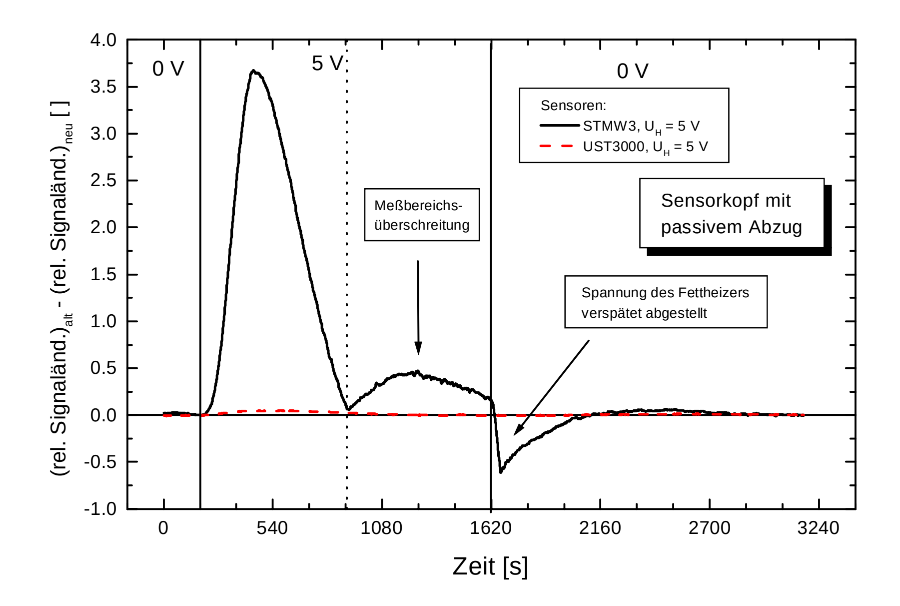


Abb. 3.90: Differenz der relativen Signaländerung von altem und frischem Fett für die Sensoren ST-MW3 und GGS 3000

Von parasitären Effekten bereinigt (Meßbereichsüberschreitung, verspätetes Abschalten) handelt es sich um eine steil ansteigende Kurve mit deutlichem Maximum und einem etwas schwächerem Abfall, wobei der ansteigende Bereich der für das Gerät interessante ist (zur Kurvenform siehe weiter unten). Offensichtlich setzt das alte Fett oberhalb 150 °C Abbauprodukte frei, die bei frischem Fett nicht vorkommen. Dies ist wohl auf Vorläufersubstanzen zurück zu führen, die nur im alten Fett vorkommen, denn es ist nur schwer vorstellbar, daß die flüchtigen Substanzen selbst im Fett gespeichert sind, da sie bei Fritierbedingungen (180 °C) permanent entweichen müßten (siehe dazu auch weiter unten).
Die Kurve durchläuft ein Maximum, weil bei höheren Temperaturen nun auch im frischen Fett Abbaureaktionen ablaufen, die flüchtige Zersetzungsprodukte freisetzen. Da diese Reaktionen in frischem und in altem Fett gleichermaßen ablaufen, nähert sich die Kurve allmählich der Nullinie.

UST 3000:
Das Signal steigt ca. 25 s früher an als beim ST-MW3, also bei ca. 70 °C. Damit verhält er sich so wie erwartet, da er auf leichtflüchtige Substanzen empfindlich ist (Pentan), die bei niedrigeren Temperaturen aus dem Fett entweichen bzw. schneller zu den Sensoren diffundieren. Das Einsetzen des Signalanstiegs erfolgt bei altem und neuem Fett im Gegensatz zum ST-MW3 instantan und somit unabhängig vom Fettalter.

Betrachtungen zur Kurvenform:

Es wurde versucht die Kurvenform, die sich bei der Bildung der Differenz der Signale des ST-MW3 von altem und frischem Fett ergibt, anzufitten. Die Funktion

$$y(x) = y0 + A \cdot \left(1 + e^{-\frac{x - xc + \frac{w1}{2}}{w2}}\right)^{-1} \cdot \left(1 - \left(1 + e^{-\frac{x - xc - \frac{w1}{2}}{w3}}\right)^{-1}\right)$$

paßt den Kurvenverlauf sehr gut an. Die Funktion heißt Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2Sig) Funktion und setzt sich aus zwei Fermifunktionen zusammen. Die Wahl der Funktionen ist dadurch motiviert, daß der ursprüngliche Signalverlauf des relativen Leitwertes fermiförmig ist.

Vergleich des Sensorverhaltens von ST-MW3 und UST 3000 bei altem und frischem Fett für zwei unterschiedliche Heizspannungen (U_H = 4 V und U_H = 5 V) (o. Abb.):

Differenz der relativen Signaländerungen von altem und neuem Fett:

ST-MW3:
Die beiden Kurven von U_H = 4 V verlaufen bezüglich des Anfangsanstieges sehr gut korreliert. Die beiden Kurven von U_H = 5 V ebenso. Damit ist die Reproduzierbarkeit der Messungen anschaulich gezeigt.
Vergleicht man die Kurven mit U_H = 4 V und U_H = 5 V miteinander, so erkennt man, daß die Kurven ähnlich stark ansteigen. Allerdings setzt der Anstieg bei U_H = 5 V früher ein, was auch zu erwarten war, da bei höherer Sensorsubstrattemperatur die auf der Sensoroberfläche ablaufenden Reaktionen schneller verlaufen. Dafür sind aber die Signalhübe bei U_H = 4 V stärker als bei U_H = 5 V, was darauf schließen läßt, daß sich bei niedrigerer Sensortemperatur mehr Substanz auf der Sensoroberfläche akkumuliert.

UST 3000:
Man kann keine definierte Aussage über das Fettalter ableiten.

Betrachtung der relativen Signaländerungen:

Frisches Fett:
Beim ST-MW3 steigen die Signale bei U_H = 4 V später an als bei U_H = 5 V. Der Signalhub ist bei 5 V allerdings stärker.
Der UST 3000 reagiert bei U_H = 4 V deutlich auf das Fett, während er bei U_H = 5 V praktisch nicht darauf reagiert.

Altes Fett:
Beim ST-MW3 unterscheiden sich die Kurven bei U_H = 4 V und U_H = 5 V kaum voneinander.
Der UST 3000 verhält sich praktisch wie bei neuem Fett.

Folgerungen:

Als optimale Heizspannung für den ST-MW3 sind sowohl 4 V als auch 5 V geeignet. Der Vorteil von U_H = 4 V liegt im größeren Unterschied der Signale zwischen altem und neuem Fett. Der Vorteil von U_H = 5 V liegt in der besseren Reproduzierbarkeit und dem schnelleren Signalanstieg, was die Meßzeit verkürzt. Gleichzeitig steigt natürlich die Leistungsaufnahme gegenüber U_H = 4 V.
Der UST 3000 reagiert bei U_H = 4 V auf die Fettalterung allerdings in nicht reproduzierbarer Weise. Bei U_H = 5 V ist das Signal praktisch vom Fettalter unabhängig. Allerdings reagiert der Sensor gut auf Feuchte und sollte bei dieser Heizspannung auch als Feuchtesensor betrieben werden (siehe unten).

Vergleich der Sensorsignale bei zweimaligem Hochheizen derselben Fettprobe:

Das Fett wurde im Erlenmeyerkolben im Trockenofen bei 180 °C gealtert. Der FOS-Wert wurde alle zwei Stunden aufgenommen. Nach drei Minuten Vorlaufzeit wurde die Heizspannung des Heizelementes abrupt auf 6 V erhöht, was einer Sättigungstemperatur von ca. 220 °C entspricht. Nach jeder Messung wurde der Sensorkopf belüftet und abgewartet, bis die Sensoren wieder einen stabilen Grundleitwert haben. Dann wurde dieselbe Fettprobe ein zweites Mal hochgeheizt.
Das Ergebnis ist in der Abb. 3.91 dargestellt. Die mit a) bezeichneten Messungen sind die jeweils ersten Messungen bei den mit b) bezeichneten Messungen handelt es sich um das zweite Hochheizen derselben Probe.

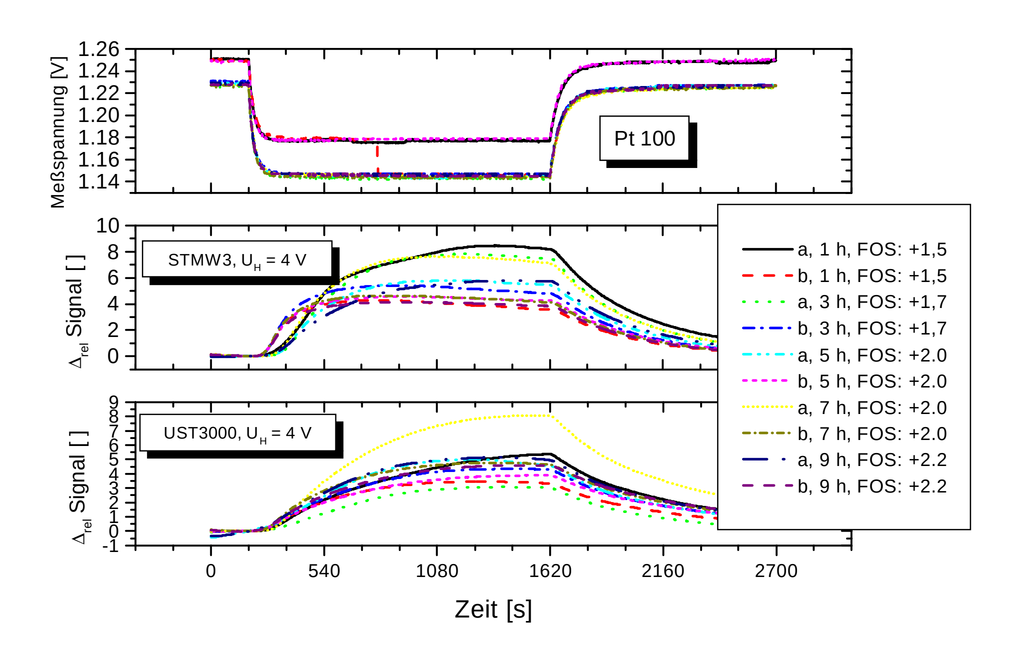


Abb. 3.91: Vergleich der Sensorsignale bei zweimaligem Hochheizen derselben Fettprobe

Man erkennt deutlich den Unterschied zwischen a)- und b)-Messungen. Das Signal bei den b)-Messungen steigt früher an als bei den a)-Messungen, während das Plateau bei den b)-Messungen deutlich niedriger liegt. Die Signale der b)-Messungen verhalten sich somit wie die Signale bei sehr altem Fett. Durch das Hochheizen während der a)-Messung auf ca. 220 °C wurde das Fett sehr stark thermisch gealtert. Dies ist einerseits auf die gegenüber dem Fritieren etwas erhöhte Temperatur in der Sättigungsphase zurückzuführen, vor allem aber auf die stark vergrößerte Fettoberfläche des Tröpfchens gegenüber dem Fett in der Friteuse. Dadurch kann ein durchgreifender oxidativer Angriff erfolgen.

b) Das Heizelement wurde mit einer linearen Heizrampe betrieben. Dafür wurde ein PID-Regler (Eurotherm) verwendet, der durch das PT 100 Signal angesteuert wird. Die Heizrampe betrug 0,25 °C/s.

Abhängigkeit des Kurvenanstiegspunktes und der Kurvensteigung vom Fettalter bzw. FOS-Wert:

Es wurde frisches (FOS = 1,6), mittelaltes (FOS = 5,0) und altes (FOS = 7,1) Fett untersucht, wobei einmal ohne Abzug, einmal mit passivem Abzug und einmal mit aktivem Abzug gearbeitet wurde. Abb. 3.92 zeigt beispielhaft die Signalverläufe von ST-MW3, GGS 3000 und Pt 100. Man erkennt die Abhängigkeit der Lage des Fußpunktes des Anstiegs vom Fettalter.

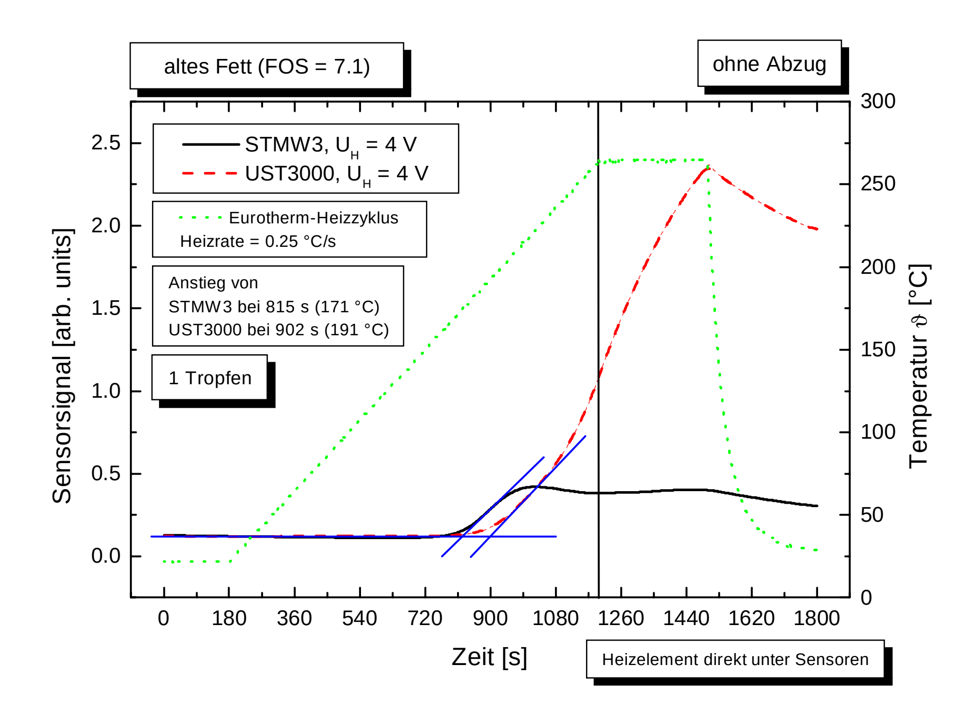


Abb. 3.92: Signalverläufe von ST-MW3, GGS 3000 und Pt 100. Die Schnittpunkte der Wendetangenten mit dem Grundsignal geben die Kurvenanstiegspunkte wieder.

Da dieses Verfahren etwas umständlich ist, wurde als alternative Methode die 1. Ableitung der Kurve und somit deren Steigungsverhalten untersucht. Dies ist beispielhaft in Abb. 3.93 für frisches Fett (FOS = + 1,6), mittelaltes Fett (FOS = + 5,0) und altes Fett (FOS = + 7,1) für die Variante ohne Abzug dargestellt.

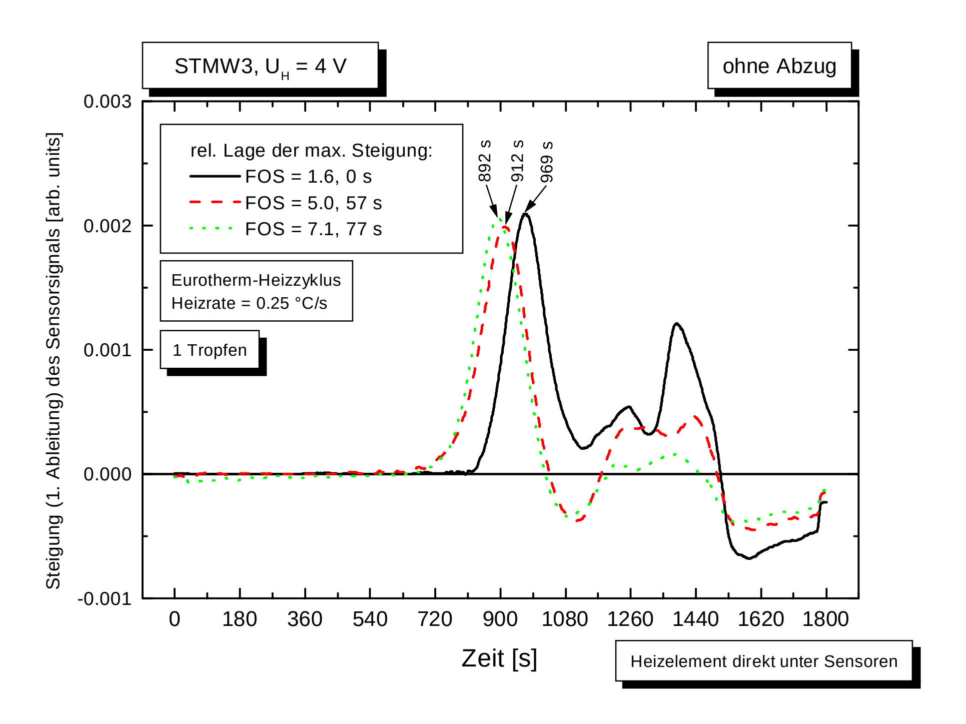


Abb. 3.93: Abhängigkeit der Lage des Maximums der 1. Ableitung (Wendepunkt) vom Fettalter für den ST-MW3

Betrachtet man das Maximum der Steigung (Wendepunkt der Ursprungskurve), so erkennt man deutlich eine Abhängigkeit der Lage des maximalen Anstiegs vom Fettalter. Bei älterem Fett kommt das Maximum deutlich früher, d.h. es liegt bei einer niedrigeren Temperatur als bei frischem Fett.
Die Abb. 3.94 – 3.96 zeigen die relative Lage des Steigungsmaximums in Abhängigkeit vom FOS-Wert, jeweils für verschiedene Abzüge (ohne Abzug, mit passivem Abzug, mit aktivem Abzug).

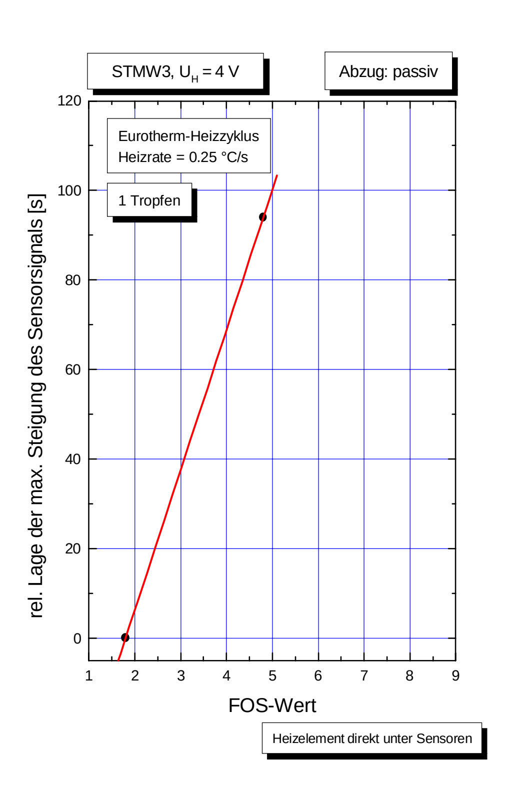


Abb. 3.94: Relative Lage des Steigungsmaximums in Abhängigkeit vom FOS-Wert; Abzug: passiv

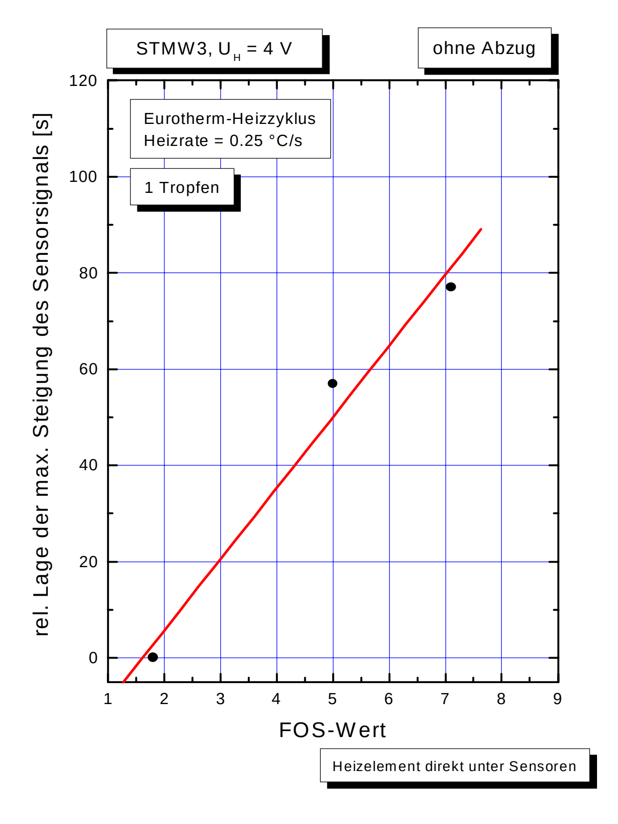


Abb. 3.95: Relative Lage des Steigungsmaximums in Abhängigkeit vom FOS-Wert; Abzug: ohne

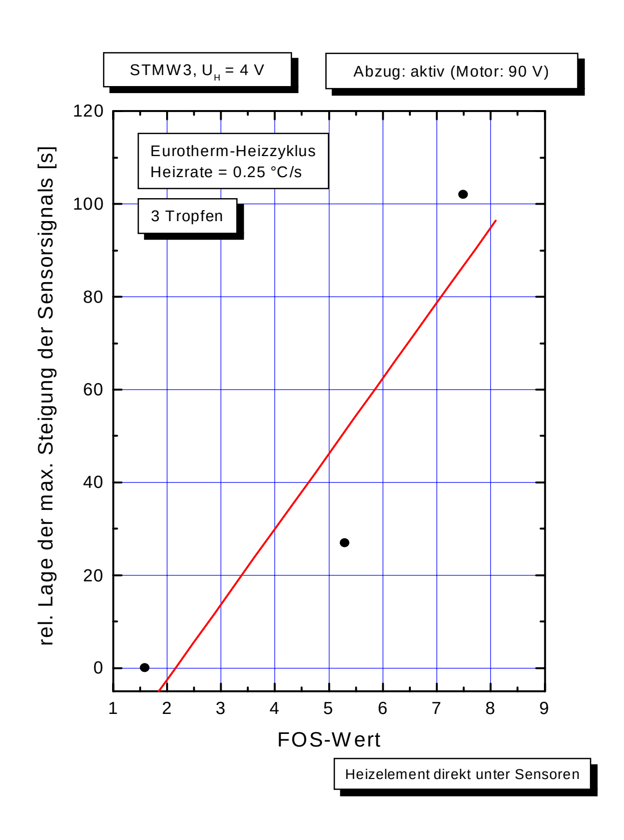


Abb. 3.96: Relative Lage des Steigungsmaximums in Abhängigkeit vom FOS-Wert; Abzug: aktiv

<u>Zusammenfassung der Ergebnisse der Exsitu - Messungen</u>

Es wurde ein Sensorkopf aufgebaut, der es erlaubt tröpfchenförmige Fettproben zu untersuchen. Der Sensorkopf enthält ein Heizelement zum Hochheizen der Fettprobe und die Sensoren ST-MW3 und UST 3000.
Beim Hochheizen der Fettprobe spricht ab einer bestimmten Temperatur der ST-MW3 deutlich an. Sowohl die Lage des Kurvenanstiegspunktes als auch die Lage des Maximums der Steigung (Wendepunkt) sind vom Fettalter bzw. FOS-Wert abhängig. Je älter das Fett, desto früher (also bei niedrigerer Temperatur) steigt das Sensorsignal an bzw. desto früher liegt der Wendepunkt.
Der ST-MW3 im aktiven Sensorkopf ist somit zur Bestimmung der Qualität von thermisch gealtertem Fett geeignet. Die Heizspannung U_H kann zwischen 4 V und 5 V gewählt werden.
Der UST 3000 reagiert nur sehr schwach auf das Fett und das Signal ist praktisch vom Fettalter unabhängig. Dafür reagiert er bei einer Heizspannung von U_H = 5 V deutlich auf Feuchte und ist somit als Feuchtesensor zur Kompensation von Feuchte einsetzbar.

Die Abhängigkeit des Kurvenanstiegspunktes vom Fettalter ist vergleichbar mit der Abnahme des Rauchpunktes mit zunehmendem Fettalter (siehe DGF-Empfehlungen zur Beurteilung gebrauchter Fritierfette).

Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der Sensoren an der Gasmischanlage

Es wurden die Sensoren ST-MW3. TGS 2610 und UST 3000 hinsichtlich ihrer Feuchteempfindlichkeit im Bereich 10 %rF bis 90 %rF untersucht.

Meßbedingungen:

Gesamtgasfluß:	10 l/h
Spüldauer zwischen den Gasangeboten:	10 min (50 % rF.)
Gasangebot:	2 min
Warten:	5 min
Gasangebot:	2 min

...
von 10 bis 90 % rF. In 10 er – Schritten

Abb. 3.97 zeigt beispielhaft eine Messung zur Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der genannten Gassensoren bei einer Sensorheizspannung von U_H = 5 V für alle Sensoren.

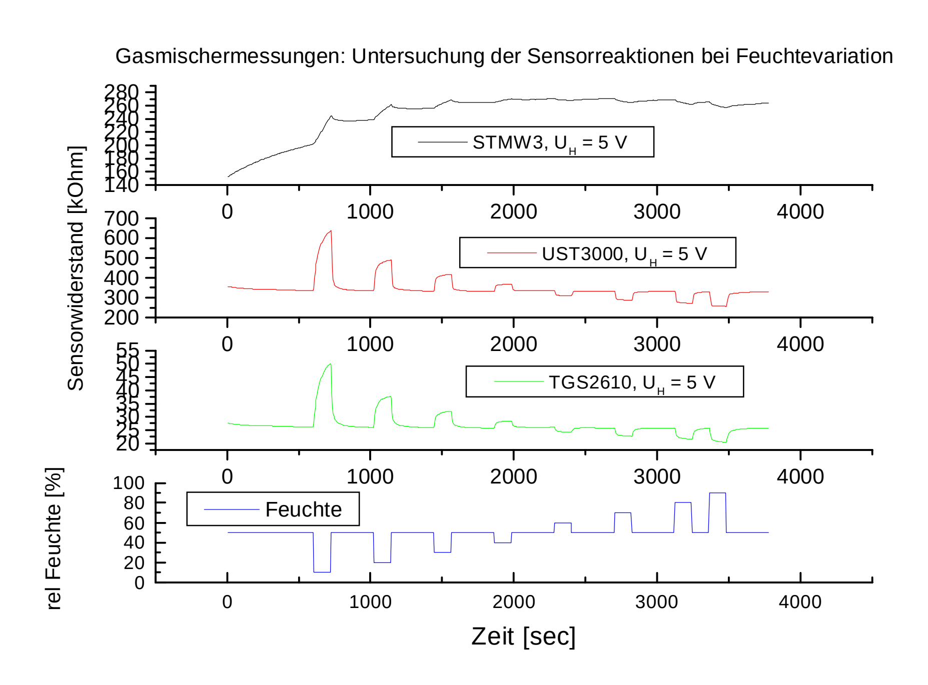


Abb. 3.97: Ansprechverhalten der Gassensoren auf Feuchtevariation am Gasmischer

Bestimmung der Viskosität des Fritierfettes

Es wurden 4 unabhängige Meßreihen durchgeführt, in denen die Falldauer einer Stahlkugel in einer Glasröhre untersucht wurde. Als Versuchsobjekt wurde hier Erdnußöl verwendet. Es wurde sich hier für das Öl entschieden, um direkt oberhalb von Zimmertemperatur also bei 25 °C messen zu können. Die Meßreihen wurden für drei unterschiedliche FOS – Werte (frisches Fett, altes Fett, verdorbenes Fett) durchgeführt (Tabelle 3.12, Abb. 3.98). Die Fettemperatur während den Messungen betrug etwa 40 °C.

FOS - Wert	Falldauer Messung 1 [s]	Falldauer Messung 3 [s]	Falldauer Messung 3 [s]	Falldauer Messung 4 [s]
8	36,51	36,52	36,52	36,58
5,13	(28,69)	31,46	31,28	31,35
0,91	19,54	19,35	19,30	19,27

Tabelle 3.12: Falldauer der Stahlkugel in Abhängigkeit vom FOS – Wert für 4 unabhängige Meßreihen

Nach dem Kapitel „Polymerisation und Viskosität“ in Grundlagen folgt, daß die Viskosität der Fallzeit proportional ist, wobei die Temperatur konstant zu halten ist. Man erkennt (Abb. 3.98) einen deutlichen Anstieg der Viskosität mit dem Fettalter, ausgedrückt durch den FOS – Wert.

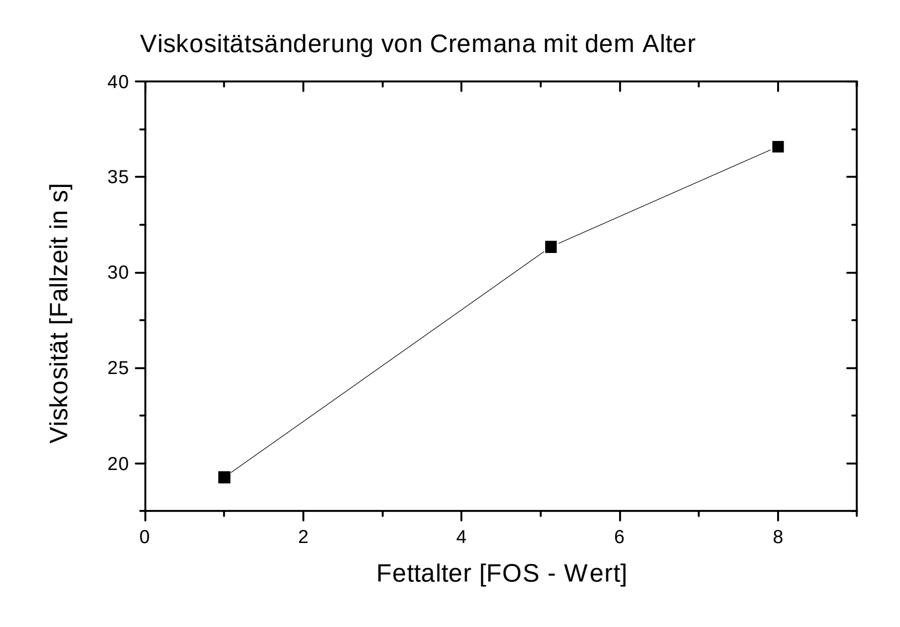


Abb. 3.98: Abhängigkeit der Falldauer der Stahlkugel in Cremana für drei verschiedene Fettalter

	RP (visuell) [°C]	RP (Rauchmelder) [°C]	RP (Herstellerangabe) [°C]
frisches Cremana	200	230	-
13,25 h gealtertes Cremana	180	205	-
20,5 h gealtertes Cremana	175	205	-
frisches Dreigold	205	235	220 - 230

Tabelle 3.13: Untersuchung des Rauchpunktes von Fritierfett visuell und mittels eines optischen Rauchmelders

Wie in Tabelle 3.13 zu sehen ist, wurde der RP der beiden Fritierfette Cremana und Dreigold visuell und mit Hilfe eines Rauchmelders untersucht. Für Cremana wurde der PR für drei unterschiedliche Fettalter untersucht.
Der RP von Cremana nimmt mit der Alterungsdauer des Fettes ab. Dies folgt sowohl aus der visuellen Bestimmung als auch aus der Messung mit dem Rauchmelder. Der Rauchmelder spricht mit einem gewissen Offset später an im Vergleich zum visuellen Befund. Dieser Offset kann durch Veränderung der Empfindlichkeit des Rauchmelders variiert werden. Beim Fritierfett Dreigold zeigt sich, daß das Resultat des Rauchmelders näher an den Angaben des Herstellers liegt als der visuelle Befund (bei Cremana macht der Hersteller keine Angaben).
Der Rauchmelder ist somit prinzipiell zur Bestimmung des RP geeignet.

Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der Sensoren an der Gasmischanlage

Es wurden die Sensoren ST-MW3. TGS 2610 und UST 3000 hinsichtlich ihrer Feuchteempfindlichkeit im Bereich 10 %rF bis 90 %rF untersucht.

Meßbedingungen:

Gesamtgasfluß:	10 l/h
Spüldauer zwischen den Gasangeboten:	10 min (50 % rF.)
Gasangebot:	2 min
Warten:	5 min
Gasangebot:	2 min

...

von 10 bis 90 % rF. In 10 er – Schritten

Abb. 3.99 zeigt beispielhaft eine Messung zur Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der genannten Gassensoren bei einer Sensorheizspannung von U_H = 5 V. für alle Sensoren.

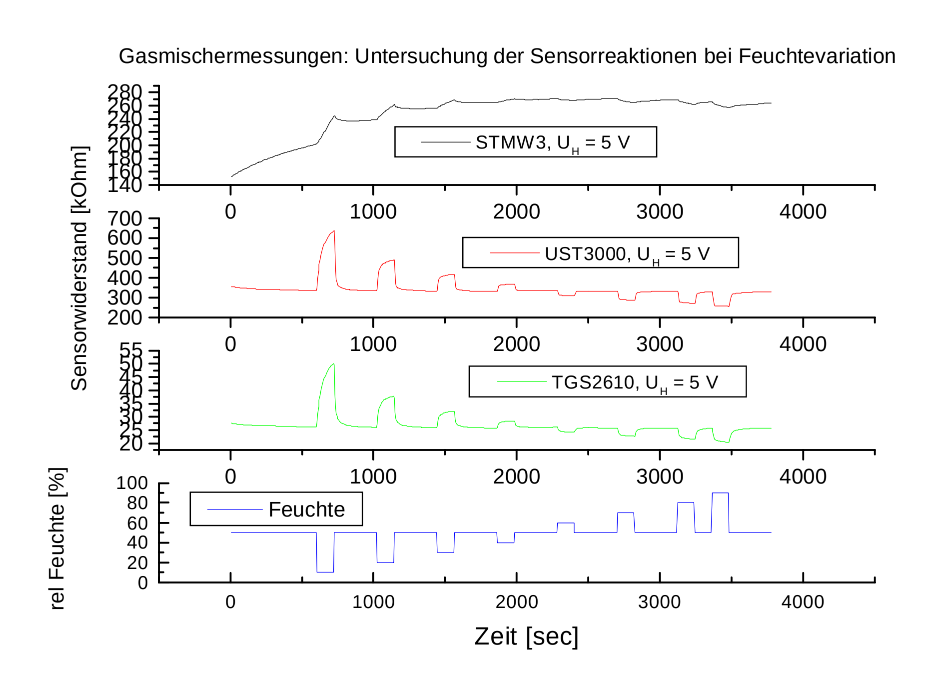


Abb. 3.99: Ansprechverhalten der Gassensoren auf Feuchtevariation am Gasmischer

Diskussion

Schnelltests und weitere Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der Qualität von gebrauchtem Fritierfett

Das gassensorbasierte Gerät

Insitu – und Exsitu – Konzept, Fühlerkopfdesign

Ein wesentlicher Punkt hinsichtlich Akzeptanz beim Kunden ist die Wahl des „kundenfreundlichen Fühlerkopfdesigns“. Es werden prinzipiell zwei unterschiedliche Konzepte diskutiert, nämlich den Insitu – Fühler (passiv) und den Exsitu – Fühler (aktiv). Beim Insitu – Fühler erfolgt die Messung direkt über dem Fett, während beim Exsitu – Fühler eine Fettprobe aus der Friteuse entnommen wird. Das *Exsitu – Konzept* hat einerseits den Vorteil, daß der Fühler nicht in das Fett eintauchen muß, was aus hygienischen Gesichtspunkten zu begrüßen ist. Andererseits ist man von der Temperatur des Fritierfettes völlig unabhängig, d.h. es kann auch erkaltetes bzw. erstarrtes Fett untersucht werden, da das Fett im Fühlerkopf selbst hochgeheizt wird. Es bestand die Hoffnung, daß das am Insitu – Fühler gewonnene Meßkonzept zur Beurteilung der Qualität von verdorbenem Fritierfett auf den Exsitu – Fühler übertragbar ist. Ferner konnte man erwarten, daß das nach dem Fritieren im Fett enthaltene Wasser bei Anwendung einer geeigneten Heizrampe aus dem Fett ausgetrieben wird, so daß der Einfluß auf die Sensorsignale abgetrennt werden können soll.
Die Messungen zeigten jedoch, daß das Insitu – Konzept hier nicht anwendbar ist. Dies liegt daran, daß beim Hochheizen im Exsitu – Fühler aufgrund der verhältnismäßig großen Oberfläche des Fetttröpfchens, das Fett eine starke Oxidation erfährt, was zu völlig anderen Ergebnissen führt und ein völlig anderes Verfahren zur Beurteilung des Fettalters notwendig macht (siehe Ergebnisse).
Beim *Insitu – Fühler* ist es erforderlich, daß der Fühlerkopf während der Messung (z.B. für eine Minute) über dem Fett verweilt, ehe eine Aussage über den Verdorbenheitsgrad des Fettes getroffen werden kann. Es ist für den Kunden kaum zumutbar, daß er während dieser Zeit den Fühlerkopf exakt über die Fettoberfläche hält, so daß dieser gerade eintaucht, wie es die Ergebnisse der Untersuchungen verlangen. Es wurden zur Lösung des Problems daher zwei Konzepte vorgeschlagen, wobei im ersten Fall der Fühler bis auf den Friteusenboden abtaucht (Untertauchender Fühler) und dort für die Meßdauer verweilt. Im zweiten Fall handelt es sich um einen Fühlerkopf, der mit Auftriebskörpern versehen ist und somit auf der Fettoberfläche schwimmt (Schwimmer – Konzept). Durch ein zusätzliches Dreibein, welches auf dem Arbeitstisch steht, könnte, falls erforderlich, der Schwimmer stabilisiert werden. Gleiches könnte auch ein eintauchender Teleskopstab erfüllen.
Dem Konzept des untertauchenden Fühlers können aus technischer Sicht folgende Einwände entgegen gebracht werden:

- Die verwendeten Materialien müssen einer Mindesttemperatur von 220 °C (kann punktuell in Durchlauffriteusen vorkommen) standhalten (Da es nicht ausgeschlossen werden kann, daß in direkter Nähe zu einer Heizschlange gemessen wird, muß u.U. mit noch höheren Temperaturen gerechnet werden.). Dies gilt auch für die integrierten Gassensoren und ist z.B. für den TGS 2610 von Figaro, der zur Normierung des ST-MW3 verwendet wird nicht gegeben, da er laut Hersteller nur für eine maximale Umgebungstemperatur von 85 °C ausgelegt ist.

- Ein Einfluß der Eintauchtiefe kann aus zwei Gründen nicht ausgeschlossen werden. Zum einen hängt der hydrostatische Druck von der Eintauchtiefe ab, so daß ein Einfluß auf die Sensorsignale möglich ist. Andererseits gibt es Zonen in der Friteuse (z.B. Kaltzone unterhalb der Heizschlangen), die nicht ausreichenden Fettaustausch mit ihrer Umgebung haben und somit die Altersvorhersage verfälschen könnten.
- Im Falle des untertauchenden Fühlers ist mit einem stärkeren Temperatureinfluß auf die Sensoren zu rechnen. Die kann durch eine entsprechende Heizungsregelung kompensiert werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß der ST-MW3 von FIS eine Chromlegierung als Heizer enthält, dessen Widerstand sich praktisch mit der Temperatur nicht ändert. Dies hat zur Folge, daß die für den GGS 3000 und den TGS 2610 eingesetzten Heizungsregelungen nicht verwendet werden können.
- Pausenzeiten zwischen den Messungen: Falls die Meßdauer deutlich überschritten wurde, was schnell passieren kann, wenn der Kunde z.B. den Fühler im Fett vergessen hat, ist mit höheren Pausenzeiten zu rechnen, da die Sensorsignale stark ansteigen können und entsprechend lange brauchen, bis sie wieder auf ein akzeptables Maß abgefallen sind.
- Sensorlebensdauer und Batterieverbrauch: Es ist zu erwarten, daß die Sensorlebensdauer mit der Verweilzeit im Fett abnimmt, die beim untertauchenden Fühler in der Realität deutlich höher sein kann als beim Eintauchfühler (dies trifft insbesondere für den GGS 3000 und den TGS 2610 zu, da hier bei intensivem Gebrauch Fettablagerungen auf den Schutzgittern zu beobachten sind). Ferner kann die Batterielebensdauer deutlich reduziert sein. Falls man eine automatische Batterieabschaltung bei längerem Nichtgebrauch des Gerätes vorsieht, so kann z. Zt. noch nicht abgeschätzt werden, wie sich die kalten Sensoren in der heißen äußerst fettdampfhaltigen Umgebung hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität verhalten.
- Je nach Kontamination des Fühlerkopfes mit Fett nach dem Herausnehmen ist mit einer verlängerten Pausenzeit zu rechnen.
- Nach dem Herausnehmen des Fühlers aus dem Fett ist mit einem erhöhten Verletzungsrisiko zu rechnen, da man dem Fühler die sehr hohe Temperatur (im Bereich von 200 °C) nicht ansieht.

Um die genannten Positionen zu klären, wären noch folgende Untersuchungen notwendig:

- Untersuchung von Materialien, die den spezifizierten Bedingungen standhalten. Dabei ist insbesondere das Ausgasungsverhalten zu untersuchen
- Für den TGS 2610 muß ein Ersatzsensor gefunden werden, der den spezifizierten Bedingungen standhält.
- Es muß der Einfluß des Druckes auf die Sensorsignale untersucht werden, der von der Eintauchtiefe abhängt
- Es muß untersucht werden, ob im Fett Zonen unterschiedlichen Fettalters vorliegen, die die Altersvorhersage verfälschen könnten.
- Es muß untersucht werden, ob bei der erhöhten Umgebungstemperatur die Sensorsubstrattemperaturstabilität gegeben ist. Da der ST-MW3 mit den vorhandenen Heizungsregelungen nicht stabil betrieben werden kann, muß der Einfluß auf die Sensorsignale untersucht werden. Gegebenenfalls muß nach einer alternativen Heizungsregelung gesucht werden, die über den Pt100, der die Fettemperatur mißt, angesteuert wird.

Im Folgenden sind die Anforderungen an einen Fühler für die Fettalterung aus heutiger Sicht dargestellt:

Meßtechnische Anforderungen
- Abgeschlossenes Meßvolumen über der Fettoberfläche

- Integrierte Temperaturmessung
- Temperaturstabil bis 220 °C
- „frische Luft“ zwischen zwei Messungen

Anforderungen aus Kundensicht

- minimale Oberfläche in Kontakt mit dem Fett
  → minimale Verschmutzung des Fühlers
  → Hygieneanspruch des Kunden
  → Verbrennungsgefahr
- lebensmittelechte Materialien
- Schutz der Sensoren vor untertauchen (Fritte, Sinterfilter, hermetisch abgeschlossenes Meßvolumen, ...)
- Eintauchende Teile austauschbar, leicht reinigbar (oleophobe Oberfläche)

Zur Realisierung des Schwimmer – Konzeptes wäre noch ein geeignetes Material zu bestimmen, welches den Bau einer tragfähigen Konstruktion erlaubt. Als aussichtsreich hat sich der Kunststoff PEEK erwiesen, der den Bedingungen problemlos standhält und für die Sensoren keinerlei relevante Ausgasungen aufweist.

Um die Vorteile des Exsitu – Konzeptes zu nutzen wäre zu überlegen, ob das bisherige Insitu – Konzept auf ein externes Konzept übertragbar ist. Dabei wird das Fettalter nicht direkt über der Friteuse gemessen werden, sondern in einem separaten Töpfchen. Es ist darauf zu achten, daß sich das Fett während dem Umfüllvorgang und insbesondere während der anschließenden Messung von z.B. einer Minute Dauer nicht zu stark abkühlt.

Die folgende Tabelle (Tabelle 3.14) zeigt eine Gegenüberstellung von Insitu – Fühler und Exsitu – Fühler. In der letzten Spalte findet sich ein weiteres Exsitu – Konzept auf der Basis eines Lötbadheizers, was im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Der Lötbadheizer bietet den Vorteil, daß er eine Fettmenge von ca. 5 cm^3 aufnehmen kann. Dadurch entfällt die beim Substratheizer beobachtete starke Oxidation des Fettes beim Hochheizen. Da aufgrund der hohen Leistungsaufnahme (ca. 100 W) jedoch damit kein Handgerät realisierbar ist, wird dieses Konzept nicht weiter betrachtet.

Gegenüberstellung der beiden Fühlerkonzepte: Passiver Sensorkopf ↔ Aktiver Sensorkopf

	Passiver Sensorkopf	Aktiver Sensorkopf (mit Substratheizer)	Aktiver Sensorkopf (mit Lötbad-Heizer)
Sensoren	ST-MW3 (FIS), U_H =4 – 5 V, signalgebend TGS 2610 (Figaro), U_H = 4 – 5 V, zur Normierung GGS 3000 (UST), U_H = 4 – 5 V, zur Feuchtekompensation	ST-MW3 (FIS), U_H =4 – 5 V, signalgebend GGS 3000 (UST), U_H = 4 – 5 V, zur Feuchtekompensation	ST-MW3 (FIS), U_H =4 – 5 V, signalgebend TGS 2610 (Figaro), U_H = 4 – 5 V, zur Normierung GGS 3000 (UST), U_H = 4 – 5 V, zur Feuchtekompensation
Leistungsaufnahme der Sensoren (gesamt)	1,3 W – 1,9 W	1,1 W – 1,7 W	1,3 W – 1,9 W
Leistungsaufnahme des Heizers	-	2 W	Ca. 100W
Gesamtleistungsaufnahme Max.	2 W	4 W	Ca. 100 W
Bauteilekosten	< 100 DM	< 100 DM	?
Meßprozedur	- Fühler wird für eine Minuten über das heiße Fett einer Friteuse gehalten	- Entnahme einer Fettprobe - Aufgabe eines Fetttröpfchens auf den Heizer - Hochheizen der Fettprobe	- Entnahme von ca. 5 ml Fett - Hochheizen der Fettprobe
Handhabbarkeit	Keine Probenahme und keine Reinigung erforderlich	Es muß eine Fettprobe aus der Friteuse entnommen werden. Es ist eine Reinigung des Gerätes nach jedem Gebrauch erforderlich	Es muß eine Fettprobe aus der Friteuse entnommen werden. Es ist eine Reinigung des Gerätes nach jedem Gebrauch erforderlich
Meßdauer (z. Zt.)	1 Min.	> 10 Min.	?

Signalauswertung	- Bestimmung der Nutzungsdauer über das Signal des ST-MW3 oder das Verhältnis ST-MW3 / TGS 2610 aus den Signalhöhen nach 1 Min. - Feuchtekompensation über den GGS 3000 - Temperaturkompensation über einen Pt 100	- Bestimmung der Nutzungsdauer über das Signalanstiegsverhalten (Nulldurchgang der 2. Ableitung) des ST-MW3 → dazu Datenaufnahme während des Heizens notwendig	- Bestimmung der Nutzungsdauer über die Verhältnisbildung ST-MW3 / TGS 2610 aus den Signalhöhen nach 2 Min. - Feuchtekompensation über den UST 3000 - Temperaturkompensa-tion über einen Pt 100
Feuchtekompensation	- Minimierung des Feuchteeinflusses durch die Normierung des Signals des ST-MW3 auf den TGS 2610 - Zusätzliche Kompensation über den GGs 3000 als Feuchtesensor	z. Zt. existiert noch kein zuverlässiges Verfahren	- Minimierung des Feuchteeinflusses durch die Normierung des Signals des ST-MW3 auf den TGS 2610 - Zusätzliche Kompensation über den UST 3000 als Feuchtesensor (es wurde noch keine Messung dazu durchgeführt)
Temperaturkompensation	- Minimierung des Temperatureinflusses durch die Normierung des Signals des ST-MW3 auf den TGS 2610 - Zusätzliche Kompensation über einen Pt 100, der die Oberflächentemperatur des Fettes mißt	Nicht erforderlich, da die Temperatur über eine Temperaturregelung vorgegeben werden kann	Nicht erforderlich, da die Temperatur über eine Temperaturregelung vorgegeben werden kann
Querempfindlichkeiten, Off-Odor, Fritiergutbelastung Pommes frites, Fischstäbchen, Geflügelstäbschen	- Es konnten keine gargutspezifischen Abweichungen der Sensorsignale beobachtet werden. Es trat lediglich eine Beeinflussung durch die im Fritiergut enthaltene Feuchte auf → Feuchtekompensation	Nicht untersucht	Nicht untersucht

Tabelle 3.14: Gegenüberstellung von aktivem- und passivem Fühlerkonzept

Optimierung der Leistungsaufnahme des Insitu – Sensors im Hinblick auf die spätere Verwendung als Handgerät

Zwecks Verringerung der Leistungsaufnahme des Insitu – Sensors wurde der GGS 3000 (Low – Power) als Ersatz für den GGS 3000 getestet.
Man erkennt (Abb. 3.1), daß der GGS 3000 (Low-Power) (Substratfläche: 1,5 mm × 1,5 mm) bei gleicher Substrattemperatur wie der GGS 3000 (Substratfläche: 3 mm × 3 mm) nur die halbe Leistung benötigt. Ferner ist zu beachten, daß der Low-Power-Typ zum Erreichen der gleichen Substrattemperatur eine kleinere Spannung benötigt als der GGS 3000. Da der Sensor als Feuchtesensor zur Kompensation des Feuchteeiflusses dienen soll ist noch die Frage interessant, wie stark Sensor auf Feuchte im Vergleich zu Fettdämpfen reagiert. Wie Tabelle 3.7 zeigt ist die relative Feuchteempfindlichkeit mit über 400 % völlig ausreichend, auch wenn der GGS 3000 mit 580 % noch stärker auf die Feuchte reagiert.

Nach Verfügbarkeit kann das in der Leistungsaufnahme günstigere Pendant zum ST-MW3, der SP-MW3 getestet werden (siehe Ausblick).

Weiteres Einsparungspotential liegt in der Wahl der Heizungsregelung. Die Substitution der analogen Heizungsregelung durch eine pulsweitenmodulierte (PWM) Heizungregelung (siehe Experimentelles bringt noch einmal eine deutliche Reduktion. Näheres dazu findet sich in [Wel00].

Der Foodoil – Sensor

Tierische Fette aus dem Fritiergut (z.B. Hähnchen, Fisch) können den totalen polaren Anteil eines Fritierfettes künstlich erniedrigen. Dies führt zu einer Falschanzeige des Foodoil – Sensors; das Fett wird frischer eingestuft als es tatsächlich ist [Pau97]. Messungen mit dem Insitu – Sensor haben dagegen keinen signifikanten gargutspezifischen Off–Odor angezeigt. Untersucht wurden allerdings nur haushaltsübliche Mengen (ca. 1 kg) an Fisch- und Geflügelstäbchen. Es bleibt abzuwarten, ob sich dies auch im Maßstab der Gemeinschaftsverpflegung bestätigt. Sollte sich dabei eine Querempfindlichkeit auf gargutspezifische Off-Odors zeigen, so kann ein weiterer Sensor in das Array aufgenommen werden, der bevorzugt auf diesen Off-Odor reagiert. Dies würde dann die Möglichkeit bieten, zwischen dem fetteigenen Off-Odor und dem gargutspezifischen Off-Odor zu unterscheiden.
Als Austauschkriterium, rein nach dem FOS – Wert beurteilt, sollte die relative Fritierstabilität (RFS) (siehe Grundlagen) angesehen werden (FOS = 3,0). Die RFS betrug für das von uns untersuchte Fett Cremana ca. 10 h, was nach allen Erfahrungen und neuesten Pressemeldungen durchaus sinnvoll erscheint, d. h. nach 10 h sollte spätestens der Fettaustausch erfolgt sein [Sch96].
Neben der Bedienungsanleitung des Foodoil – Sensors existiert noch eine „Ergänzungen zur Betriebsanleitung“, die auf folgende kritische Punkte hinweist:

Erwärmzeit:	Nach der Einschaltung des Instruments dauert es ca. 8-10 Minuten, bis die grüne Lampe der Testtaste aufleuchtet Danach ist es empfehlenswert, noch ca. 5-6 Min. mit dem ersten Eintropfen der Ölprobe in den Meßtiegel abzuwarten, damit der Meßtiegel ausreichend durchwärmt ist.
Erdnußfett:	Die zum Test vorgesehenen Proben müssen immer filtriert werden. Dies gilt auch für die 0-Probe, die auch unsichtbare Partikel oder Feuchtigkeit enthalten kann, welche den Meßwert beeinflussen. Die 0-Probe des Fettes zuerst vorsichtig aufwärmen, z.B. durch Erwärmung in einer Glasdose im Warmwasserbad.
Filtrierung von gebrauchtem Öl und Fett:	Es ist empfehlenswert, bei allen Probe-Entnahmen die Muster vor dem Test im FOS-Instrument zu filtern

Danach genügt es nicht, die in der BAL angegebenen 8 – 10 Minuten bis zur ersten Messung zu warten, da die Anzeige dann noch deutlich driften kann. Daraus resultiert eine maximale Wartezeit von ca. 16 Minuten. Dies ist auch in etwa die Zeit, die der ST-MW3 nach dem Einschalten benötigt, bis er ein konstantes Grundsignal aufweist. Es hat sich jedoch gezeigt (siehe Ergebnisse), daß sich bei Anwendung einer geeigneten Software („Programm zur Extrapolation des Sensoreinlaufverhaltens“) die Einlaufzeit deutlich reduzieren läßt, so daß nach 5 Minuten Einlaufzeit schon mit einer Messung begonnen werden kann (Fehler < 6 %), wenn man eine Extrapolation mit zwei variablen Parametern durchführt. Einzige Voraussetzung dafür ist, daß die Abklingkonstanten der Sensoren eines Typs annähernd gleich sind.
Da beim Foodoil – Sensor Partikel während einer Messung störend wirken können, wird das Filtrieren der zu untersuchenden Probe empfohlen. Dies ist eine Einschränkung, die in der Praxis kaum realisierbar ist. Zwar verfügen viele Friteusen im professionellen Einsatz über entsprechende Filter, jedoch ist ein Abfiltern während des Betriebes nicht möglich. Eine Messung ist somit erst nach dem eigentlichen Betrieb möglich, wobei die Messung für den Gastronomen gerade dazu dienen soll heraus zu finden, wann das Betriebsende erreicht ist.

Laut Ergänzung zur BAL soll ferner das Nullöl des Herstellers vorher im Wasserbad aufgewärmt werden. Auch diese Einschränkung ist in der Praxis der Gemeinschaftsverpflegung kaum realisierbar.
Eine weitere starke Einschränkung stellt die Tatsache dar, daß im Fett enthaltene Feuchte (z.B. nach dem Fritieren) aufgrund der hohen DK von Wasser ($\varepsilon_r = 81$) einen deutlichen Einfluß auf den Meßwert hat [US265]. Zwar weisen die Gassensoren ebenfalls eine deutliche Querempfindlichkeit auf Feuchte auf, jedoch ist dieser Einfluß durch Hinzunahme eines Feuchtesensors kompensierbar, wie dies in der Profivariante des Insitu – Fühlers vorgeschlagen wird.

Chancen und Risiken eines kombinierten Systems aus Gassensoren und DK - Messung

Nach bisherigem Kenntnisstand ist die Realisierung des Profigerätes (siehe Experimentelles) mit dem Pentansensor TGS 2610 problematisch, weil dieser bisher keine ausreichende Langzeitstabilität aufweist (Im laufe der Zeit werden Fettablagerungen auf der Schutzkappe des Sensors deutlich sichtbar, ein Ausfall eines Sensors im Dauerbetrieb über dem Fett wurde ebenfalls schon beobachtet.). Es soll hier erörtert werden, ob sich ein Profigerät unter Verwendung der DK als Ersatzgröße für die leichtflüchtigen Fettzersetzungsprodukte realisieren läßt, Chancen und Risiken sollen aufgezeigt werden.

Funktionsprinzip mit TGS 2610:
Der Gassensor ST-MW3 mißt die Konzentration schwerflüchtiger Substanzen, die vom Alter des gebrauchten Fritierfettes abhängt. Der Gassensor TGS 2610 mißt die Konzentration leichtflüchtiger Substanzen, die praktisch vom Fettalter unabhängig sind bzw. geringfügig mit dem Fettalter abnehmen. Aus der Verhältnisbildung der absoluten Signaländerungen von ST-MW3 und TGS 2610 erhält man eine von der Fettviskosität unabhängige Meßgröße, die ein Maß für die Fettqualität darstellt (s.o.).

Funktionsprinzip bei Verwendung eines Substrates mit Interdigitalstruktur zur Bestimmung der DK:

Eine für die Beurteilung gebrauchter Fritierfette allgemein akzeptierte Methode ist die Bestimmung der polaren Anteile mittels präparativer Säulenchromatographie nach der DGF – Einheitsmethode. Der Begriff polarer Anteil ist eine Sammelbezeichnung für alle während des Fritiervorganges entstandenen Reaktionsprodukte. Die polare Fraktion enthält sowohl Polymere als auch Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das kleiner ist als das des ursprünglichen Triglycerides. In der Praxis der Lebensmittelüberwachung erwies sich diese Bestimmung als aussagekräftige Analysenmethode bei der Beurteilung des Fettverderbs während des Fritiervorganges. Aus den eigenen Messungen folgt, daß bei frischem Fett DK und Gassensorik gut übereinstimmen. Je nach Fettgebrauch- und Alter treten Unterschiede zwischen den polaren Anteilen und der sensorischen Beurteilung auf [Gertz Ch (1979) Praktische Erfahrungen mit der säulenchromatographischen Methode zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fritierfetten. Fette Seifen Anstrichmittel 81 : 520-533].
Ein Schnelltest zur Bestimmung des polaren Anteils im Fett stellt die Messung der DK dar (Prinzip des FOS). Der Anteil der Dielektizitätskonstanten eines Fritierfettes oder –öles während des Fritiervorganges resultiert aus der Zunahme an polaren Bestandteilen. Da die DK hier temperaturabhängig ist (Orientierungspolarisation), erfolgt beim FOS die Messung bei konstant 49 °C. Die Korrelation von DK und polarem Anteil ist sehr gut [Fritz Wegmüller Die Qualität von Fritierölen dielektrisch erfassen Kalibration und Anwendungsbereich von Food-Oil-Sensoren Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 89, 301-307 (1998); K. Schwarz Fritierfette: Schnelltests zur Qualitätskontrolle ZFL 44 (1993) Nr. 10; L.-B. Croon A Comparative Study of Analytical Methods for Quality Evaluation of Frying Fat Fette Seifen Anstrichmittel 81 : 87-91; Fritz Wegmüller Polar components of frying fats derived from data of dielectric measurements Z Lebensm Unters Forsch (1994) 199:51-54].
Für eigene Messungen könnten Substrate mit Interdigitalstruktur von den Firmen UST, IST oder Siemens bezogen werden. Diese könnten zunächst mit Hilfe eines Frequenzanalysators (Impdanzspektrometer) hinsichtlich des interessanten Frequenzbereich charakterisiert werden. Ferner muß die Temperaturabhängigkeit der DK untersucht werden, da nicht bei einer vorgegebenen Temperatur wie beim FOS gemessen werden soll.

Chancen:

- Vorteile gegenüber dem Foodoil – Sensor (Northern Instruments): das Gerät arbeitet temperatur- und feuchteunabhängig, d.h. das Gerät ist schneller einsatzbereit, da einerseits eine Temperierung des Fettes nicht notwendig ist und andererseits direkt nach dem Fritieren gemessen werden kann.
- Der Meßbereich ist auf praktisch jedes Fettalter ausdehnbar, da die DK praktisch linear mit dem Alter ansteigt. Damit wäre auch die richtige Datierung von „Uralt-Fett„ möglich.
- Über die DK, die ja eine völlig andere physikalische Meßgröße als die Gaskonzentration darstellt, wäre eine Funktionsprüfung der Sensoren möglich. Ein Sensorausfall könnte so erkannt und angezeigt werden.
- Da der Dampfdruck bei einer DK-Messung keine Rolle spielt, wäre ein Schnelltest bei erkaltetem Fett möglich. Dabei könnte gleichzeitig sehr leistungsarm gemessen werden.
- Nach den Ausführungen im Kapitel Experimentelles stimmen polarer Anteil und sensorische Beurteilung bei frischem Fett gut überein, bei altem Fett erkennt der Sensor deutlich den sensorischen Verderb, während der polare Anteil weiter monoton ansteigt. Mit einer Kombination von Gassensorik und DK wären die zwei wichtigsten Kriterien von ALS bzw. DGF hinsichtlich Fettverderb überprüfbar.
- Da bei frischem Fett die Sensorsignale des ST-MW3 direkt mit der DK und korrelieren, ist eine Kalibration des Sensors über eine DK-Messung bei frischem Fett möglich.

Risiken:

- Möglicherweise gibt es patentrechtliche Gründe, die gegen eine derartige Variante sprechen
- Es muß noch überprüft werden, inwiefern sich die oben genannten Substrate eignen
- Möglicherweise sind die Anforderungen mit einer Low-cost-Elektronik nicht realisierbar
- Möglicherweise bereitet die Temperaturkompensation Schwierigkeiten

Übersicht (Auswahl) von Meßmethoden zur Fettalterung

Methode	Gassensorik	Freie Fettsäuren/Säurezahl	DK - Messung		Kolorimetrische Testkits	
Typ. Vertreter	Insitu/Exsitu – Sensor	LRSM-Teststreifen	Frotter	FOS	Fritest	Oxifritest
Temp. – Bereich [C°]	150 – 190 °C	160 – 180 °C	25 – 30 °C	49 ± 2	160 – 180	140 - 180
Einfluß von Wasser	Kompensierbar	nicht bekannt	ja	ja	nicht bekannt	nicht bekannt
Einfluß von Partikeln	-	-	ja	ja	-	-
Einfluß von Fritiergut	-	nicht bekannt	ja	ja	Curry, Fisch	Fisch
Einfluß von Gewürzen	-	nicht bekannt	-	-	nicht bekannt	nicht bekannt
Einfluß der Fettart	-	nicht bekannt	ja	ja	Für Pflanzenfette	Für Pflanzenfette, auch Schmalz und Rindertalk
Einfluß der Eigenfärbung des Fettes	-	nicht bekannt	-	-	ja	-
Umgebungs Temp.	-	nicht bekannt		18 – 30 °C, kein Luftzug	nicht bekannt	nicht bekannt
Verwendung in Großfriteusen	nicht bekannt	vermutlich nicht geeignet	nicht bekannt	nicht bekannt	vermutlich nicht geeignet	vermutlich nicht geeignet
Insitu – Messung	ja	ja	nein	nein	nein	nein
Haltbarkeit/Lagerung	Abhängig von der Sensorlebensdauer (für diese Anwendung noch nicht bekannt)/ -	nicht bekannt/ < 4 °C	unbegrenze	Unbegrenzt	1 Jahr / nicht bekannt	1 Jahr / < 25 °C
Korrelation zu Referenzverfahren (polare Anteile)	hoch (Peroxidzahl)	Lt. Frifir hoch, lt. Lit. Gering	hoch	hoch	mittel	mittel
Temp.-abhängigkeit	Kompensierbar	nicht bekannt	ja	-	nicht bekannt	nicht bekannt
Dauer bis zur Meßbereitschaft	< 10 min	sofort	sofort	bis 16 min	sofort	sofort
Meßdauer	1 min	½ min	Abkühlzeit des Fette (mehrere Min.) + ½ min	Abkühlzeit des Fette (mehrere Min.) + ½ min	2 min	2 min
Meßwert - Abstufungen	5	4	5	Zahlenwerte, ± 0 ... 9,99 ...	4	4

Tabelle 4.1: Auswahl von Meßmethoden (Schnelltests) zur Fettalterung

Die Viskosität

Wie die Untersuchungen zeigen nimmt die Viskosität mit dem Fettalter deutlich zu und erscheint somit zur Beurteilung der Qualität von gebrauchtem Fritierfett geeignet. Man muß allerdings beachten, daß hier die rein thermische bzw. oxidative Fettalterung untersucht wurde. Es liegt nahe zu vermuten, daß Fritiergut einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Viskosität des Fettes hat. Ferner ist kein Verfahren bekannt, was man als Schnelltest zur Bestimmung der Viskosität von Fritierfett bezeichnen könnte. Es gibt Ansätze mit Hilfe von SAW's (surface acustic waves) – Detektoren die Viskosität von Fritierfett zu bestimmen (FHG), allerdings ist auch hier wie beim Foodoil – Sensor eine Insitu – Messung nicht möglich, da das SAW – Substrat den Temperaturen unter Fritierbedingungen nicht standhält. Zusätzlich ist eine Temperierung notwendig, da die Viskosität ebenfalls (sehr stark) von der Temperatur abhängt.
Nach [Bor00] wäre eine Messung der Viskosität über die Frequenzänderung eines QMB's (Quarzcristall-Microbalance) denkbar. Dort wird eine „Elektronische Zunge" als chemisches Sensorsystem für die Ortung chlorierter Kohlenwasserstoffe im Meerwasser vorgestellt. Als Nebeneffekt wird dort die Abhängigkeit der zwischen der Frequenzänderung eines Quarzschwingers und der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit erwähnt:

$$\Delta f \propto \sqrt{\rho\eta}$$

Δf Frequenzänderung
ρ Dichte
η Viskosität

Auf dem „3rd International Symposium on Deep Fat Frying" der DGF in Hagen (20. – 21. März 2000) wurde ein Gerät namens „Fri-Check®" vorgestellt (Fri-Check E. Deneve, Grote Baan 375, B 2235 Hulshout), welches zur Beurteilung von gebrauchtem Fritierfett geeignet sein soll. Das Meßprinzip beruht auf einer Viskositätsmessung, wobei hier die Fallzeit eines Metallzylinders bestimmt wird und nach entsprechender Kalibration der totale polare Anteil in Prozent auf einem Display ablesbar ist. Es handelt sich hier also, wie bei den eigenen Messungen, um eine Meßmethode auf der Basis der Stookes – Reibung.

Die spezifische Wärme

Nach Tabelle 1.8 ist die spezifische Wärme mit dem totalen polaren Anteil im Fett korreliert. Da der polare Anteil mit zunehmenden Fettalter zunimmt, ist zu erwarten, daß die spezifische Wärme mit dem Fettalter ebenfalls zunimmt. Daher wurden Versuche analog der im Kapitel Grundlagen beschriebenen Kalorimeter – Methode durchgeführt, wo die spezifische Wärme des Fritierfettes der Marke Cremana in Abhängigkeit vom polaren Anteil (FOS – Wert) bestimmt wurde. Die Versuche zeigten keine signifikante Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Fettalter. Daraus folgt, daß zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Fritierfett in Abhängigkeit vom Fettalter ein deutlich höherer Aufwand getrieben werden muß. Daher wurden die Versuche im Hinblick auf die Realisierung eines Schnelltests eingestellt. Die Idee zur schnellen Bestimmung der spezifischen Wärme bestand darin, mit Hilfe eines geeigneten Heizers die Temperaturzunahme einer Fettprobe bei konstanter zugeführter Wärmemenge zu bestimmen. Dabei ist darauf zu achten, daß möglichst die gleiche Fettmasse aufgeheizt wird. Eine Lösung diese Problems könnte darin bestehen, ein Röhrchen zu verwenden, dessen Länge ein Vielfaches seines Durchschnitts ist. Die Heizwendel befindet sich dann in der Mitte des Röhrchens also weitab von den Rändern. Dadurch ist gewährleistet, daß praktisch unabhängig von der jeweiligen Füllhöhe des Röhrchens immer die gleiche Masse erwärmt wird. Aus der Temperaturzunahme des Fettes folgt die spezifische Wärme, wobei zu beachten ist, daß nach [Per96] die spezifische Wärme stark von der Temperatur abhängt, d.h. eine Thermostatisierung wie beim Foodoil – Sensor wäre ratsam, würde allerdings den Aufwand wieder deutlich erhöhen.

Der Rauchpunkt (RP)

Was spricht dafür, die Rauchpunktmessung mit in ein Gerät zu nehmen, welches zur Beurteilung der Qualität von gebrauchtem Fritierfett dient?
Es ist hinsichtlich der Akzeptanz eines Gerätes zur Beurteilung der Qualität von gebrauchtem Fritierfett (vor allem in Fachkreisen) sinnvoll, daß wenigstens eines der anerkannten Kriterien (LMHV, HACCP) zur Beurteilung von gebrauchtem Fritierfett überprüft wird. Dazu gehört der RP, wobei die Empfehlung der DGF sowohl einen Mindest - RP von 170 °C sowie eine maximale RP - Differenz von 50 °C vorschreibt.
Der RP könnte mit dem aktiven Sensorkopf bestimmt werden, da hier eine Temperaturrampe gefahren wird. Neben einem Streulichtmelder besteht ebenso die Möglichkeit Halbleitergassensoren zu verwenden, wie die Tests des Exsitu – Sensors gezeigt haben.

Ausblick

Der Weg zu einem marktreifen Gerät auf Basis des Insitu - Sensors

Im Folgenden sei kurz beschrieben, welche Messungen noch durchgeführt werden müssen, um zu einem Marktreifen Gerät zu kommen:

- Bisher wurden nur zwei Fette mit dem Insitu – Sensor untersucht (Cremana von der Fa. Rau und Biskin von der Fa. Lucull). Um zu einer allgemeingültigeren Aussage zu gelangen müssen mehr Fette untersucht werden. Dabei sollten neben flüssigen insbesondere halbflüssige Fette untersucht werden, die sich zunehmender Beliebtheit erfreuen
- Die Messungen zur Einlauf- und Pausenzeit wurden mit unserem Labormeßequipment und insbesondere mit der analogen Heizungsregelung (Wheatstone Brücke) durchgeführt. Die Übertragbarkeit der Meßergebnisse sollte mit dem Demonstrator überprüft werden, der ja eine pulsweitenmodulierte Heizungsregelung enthält
- Es müssen Langzeituntersuchungen durchgeführt werden, um den Einfluß der Fettdämpfe auf die Sensoren beurteilen zu können
- Es müssen verschiedene Varianten der Sensorreinigung ausprobiert werden (Heizspannung, Heizdauer)
- Rekalibration: Wenn in ausreichendem Maß eine Sensorreinigung durchgeführt wird, sollte eine Rekalibration der Sensoren nicht erforderlich sein. Falls doch, so muß noch die entsprechende Rekalibrationssubstanz gefunden werden, da die GC/MS – Messungen hinsichtlich des Sensors ST-MW3 nicht die erhofften Ergebnisse erbrachten
- Nach Verfügbarkeit des Cooking control Sensors SP-MW3 (z. Zt. „under development“) von FIS sollte dieser unbedingt getestet werden, da Vorteile gegenüber dem in dieser Arbeit verwendeten ST-MW3 zu erwarten sind. Beim ST-MW3 besteht der Heizer aus einer Legierung, was wie bereits erwähnt zur Folge hat, daß sich der Heizerwiderstand mit der Temperatur praktisch nicht ändert. Das bedingt wiederum, daß die von uns eingesetzten Heizungsregelungen (analog und digital) dafür nicht verwendet werden können. Beim SP-MW3 dagegen besteht der Heizer aus Rutheniumoxid oder Platin, was den Einsatz einer Heizungsregelung erlaubt. Beim SP-MW3 handelt es sich ferner um einen „Plate type“, was bedeutet, daß sich die sensitive Schicht auf einem sehr dünnen (0,3 mm) und schmalen (2 mm $\times$ 2 mm) Aluminiumoxid – Substrat befindet, was eine verminderte Leistungsaufnahme zur Folge hat. Der ST-MW3 dagegen ist als „Tube type“ ausgeführt (siehe Experimentelles)
- Fühlerkopfdesign: Es muß noch das „kundenfreundliche“ Fühlerdesign gefunden werden (siehe Diskussion) und überprüft werden, ob unser Meßkonzept damit realisierbar ist. Der für unsere Testzwecke eingesetzte Sensorkopf würde vom Bediener verlangen, daß er ihn für eine Minute exakt über das Fett hält, was kaum zumutbar ist. Für unsere Versuche im Labor wurde ein Stativ zur Befestigung des Sensorkopfes verwendet, was in dieser Form in der Praxis nicht zum Einsatz kommen kann.
- Es wurden verschieden Fritiergüter untersucht (Pommes, Hähnchen, Fisch), allerdings in kleinen Mengen (im Bereich 1 kg). Es muß noch untersucht werden, ob bei entspr. größeren Mengen ebenfalls keine Querempfindlichkeiten auftreten. Dabei sollte auf jeden Fall ein Vergleich mit den konventionellen Testmethoden (FOS, LRSM, ...) erfolgen
- Einlaufverhalten, Extrapolation: Nach längerem Nichtgebrauch des Sensors kann man ein etwas abweichendes Einlaufverhalten beobachten. Es muß überprüft werden, inwiefern man mit einer geeigneten Extrapolation den Fehler minimieren kann, ohne den Sensor vor der Messung ausheizen zu müssen (s.o.)

- Ermittlung von Leitsubstanzen: Die in dieser Arbeit begonnene Ermittlung von Leitsubstanzen für die Fettalterung soll in Zusammenarbeit mit dem IFL und. der DFA in Garching im Rahmen des Verbundprojektes SPAN fortgesetzt werden. In diesem Prokekt geht es u.a. um die Aromadetektion von Brat- und Backvorgängen von Fleisch- und Backwaren. Die Untersuchung der Aromastoffe soll hier ebenfalls beim Fritierprozeß durchgeführt werden.

Bedienungsanleitung (BAL) für den Insitu - Sensor

Um ein einwandfreies Funktionieren eines Handgerätes zur Detektion von gealtertem Fritierfett auf der Basis des Insitu – Sensors zu garantieren, ist es erforderlich, einige Dinge im Umgang mit dem Insitu – Sensor zu beachten. Bei einem Endgerät übernimmt diese Aufgabe die Bedienungsanleitung (BAL). Im Folgenden sei ein Vorschlag für eine BAL vorgestellt:

1) Nach dem ***Anschalten des Gerätes*** warten, bis die Gassensoren auf Betriebstemperatur sind (z. Zt. benötigen der ST-MW3 ca. 10 Minuten, bis er eingelaufen ist (t_{90} – Zeit). Diese Zeit kann durch Anwendung des Programms zur Parameterschätzung des Sensoreinlaufverhaltens deutlich verringert werden. Der Bereitschaftszustand wird z. B. durch eine grüne LED angezeigt. Fühler während dieser Zeit nicht über das Fett halten oder anderen Dämpfen aussetzen.

2) Saubere Schutzkappe auf den Fühler aufziehen und den Fühler ohne Verzögerung bis zur Markierung auf der Schutzkappe in das 150 °C – 190 °C heiße Fett tauchen. Der ***Meßvorgang*** wird automatisch gestartet, wenn der Temperatursensor meldet, daß eine bestimmte Temperaturflanke (z.B. 7 °C/s) überschritten wird. Nach ***einer Minute*** wird der Meßvorgang automatisch beendet und die Anzeige erfolgt direkt. Eine Messung während des Fritierens ist nicht möglich. Sind Sie im Besitz eines Gerätes mit integrierter Feuchtekompensation (Profigerät) können Sie direkt nach dem letzten Fritiervorgang Ihre Messung beginnen, mit einem Gerät ohne Feuchtekompensation sollten Sie mindestens 10 – 15 Minuten verstreichen lassen.

   Mögliche Anzeigen und Signaltöne:

- Es ertönt ein Alarmsignal, falls die Fettemperatur unter der zur Messung erforderlichen Mindesttemperatur liegt (z.B. 150 °C). Die Messung ist dann bei entsprechend höherer Temperatur zu wiederholen.
- Wenn die ***Fettnutzungsdauer*** innerhalb von 10 Stunden liegt, erfolgt eine ***stundengenaue Anzeige*** der Nutzungsdauer bzw. Restnutzungsdauer (wobei die Restnutzungsdauer von der Fettsorte abhängt) z.B. auf einem LCD – Display. Wird die Fettnutzungsdauer zu > 10 Stunden ermittelt, so leuchtet eine rote LED auf und es ertönt ein Signalton, was anzeigt, daß das Fett umgehend auszutauschen ist.

  (Bem.: Bei dem Fett Cremana entspricht eine Fettnutzungsdauer von ca. 10 Stunden einem totalen polaren Anteil von 15 – 16 % im Fett (entsprechend einem FOS – Wert von 3,0). Diese Zeit entspricht der sog. Rel. Fritierstabilität (RFS), die ein Maß für die Nutzungsdauer eines Fettes darstellt.)

3) ***Nach ca. 3 Minuten*** ist der Fühler wieder ***meßbereit***, was durch die grüne Bereitschafts LED angezeigt wird.

Achtung: Mit dem Fett in Berührung kommende Teile können sehr heiß sein!

Anmerkungen:

1) Das Gerät kann mit Alkali-Mangan Zellen betrieben werden. Die Verwendung von wiederaufladbaren Batterien ist empfehlenswert (Akkus + Netz-/Ladegerät als Zubehör)
2) Das Gerät sollte sich automatisch abschalten, um die Batterien zu schonen, wenn es z.B. länger als zwei Minuten nicht eingesetzt wird.
3) Es wird empfohlen, die Sensoren zu reinigen (= Freiheizen der Sensoroberfläche von Adsorbaten), wenn das Gerät eine längere Zeit nicht verwendet wurde, um die Genauigkeit der Meßwerte zu gewährleisten. (Anhand von Langzeituntersuchungen ist das Reini-

gungsintervall noch festzulegen. Die Reinigungsprozedur selbst (Dauer, Heizspannung, ...) ist ebenfalls noch festzulegen.). Um die Batterien zu schonen ist die Verwendung eines Netzgerätes empfehlenswert.

Literaturverzeichnis

[aid97] aid Verbraucherdienst, Bonn Fachzeitschrift für Ernährungs- und Verbraucherthemen, 42.Jahrgang, März 1997

[AIM 93] AIM User's Manual, PC-Version 1.1, AbTech Corporation, 508 Dale Avenue, Charlottesville, VA 22903

[ALS91] Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger: Beurteilung von Fritierfett. Bundesgesundheitsblatt 34 (1991), 69

[BLC99] Bundesverband der Lebensmittelchemiker/-innen im öffentlichen Dienst e. V. (BLC), Fritierfette – Häufig ein brenzliges Problem, www.lebensmittel.org

[Beg86] Begemann, O., Fette Seifen Anstrichmittel 88 (1988), 100

[Bel92] Belitz, H. – D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Auflage. Berlin – Heidelberg – New York: Springer – Verlag 1992

[Bel96] S. Beling, *Untersuchungen zur Dynamik und Kalibrierung von Halbleiter-Gassensoren*, Diplomarbeit, Institut f. Angewandte Physik d. Uni. Gießen, 1996

[Ben98] N. P. Benner, Aufbau eines Gassensorarrays zur Luftgütebestimmung bei Garvorgängen, Diplomarbeit, Institut f. Angewandte Physik d. Uni. Gießen, 1998

[Boc97] J. Bock, Aufbau eines Multisensorsystms für die Lebensmittelchemie, Diplomarbeit 1997, IAP der Uni Gießen

[Bor00] R. Borngräber, F. Gereit, J. Hartmann, P. Hauptmann, Einsatz einer Elektronischen Zunge als chemisches Sensorsystem für die Ortung chlorierter Kohlenwasserstoffe im Meerwasser

[Bos88] Boskou, D., Stability of frying oils, Varela, G. Bender, A. E. Morton, I. D., Frying of Food, Principles, Changes, New Approaches, Chapt. 13, 174-184, 1988

[Bro98] Mündl. Mitteilung von Mensakoch Brose, Große Mensa der JLU Gießen

[But93] Buttery, R. G.; Teranishi, R.; Measurement of fat autoxidation and browning aldehydes in food vapors by direct vapor injection gas-liquid chromatography. Agricultural and Food Cemistry vol. 11 (Nov. – Dec. 1993) no. 6, 504 - 507

[Cro81] L.-B. Croon A Comparative Study of Analytical Methods for Quality Eva luation of Frying Fat Fette Seifen Anstrichmittel 81 : 87-91

[Eco99] Allgemeine Olfaktometrie, http://www.ecoma.de/OLFAKTOMETRIE.html, 1999

[Erl] Zusammenfassung Geruch, Geschmack, http://www.physiologie1.uni-erlangen.de/..rlesung/Chemische_Sinne/Zusam_Geruch.htm

[Fig] Figaro Produkt- und Preisinformation, Vertrieb: UNITRONIC GmbH, Münsterstr. 338, Düsseldorf

[Fir93] Firestorm, D., Worldwide regulation of frying fats and oils, INFORM **4** (1993), Nr. 12, 1366-1371

[Fis] FIS Produkt- und Preisinformation, Vertrieb: UNITRONIC GmbH, Mün sterstr. 338, Düsseldorf

[FOS] Bedienungsanleitung zum Foodoil - Sensor

[Fle91] M. Fleischer, *Präparation und Charakterisierung von* Ga_2O_3*-Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Eigenschaften*, Dissertation, 1991

[For98] Forschung in der TUM, http://www.tu-muenchen.de/tu-mit/tum3_9798/forschung04.html, 1998

[Fra87] Frankel, E. N.; Nash, A. M.; Snyder, J. M.: A methodology study to evaluate quality of soybeans stored at different moisture levels. JAOCS, vol. 64, no. 7 (July 1987), 987 - 991

[Ger79] Gertz Ch (1979) Praktische Erfahrungen mit der säulenchromatographischen Methode zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fritierfetten. Fette Seifen Anstrichmittel 81 : 520-533

[Ger89] Gehrtsen, Kneser, Vogel, Physik

[Göp95] W. Göpel, K.-D. Schierbaum, SnO_2 *Sensors: Current Status and Future Pro spects*, Sensors and Actuators B 26-27, 1-12, 1995

[Gro96] Werner Grosch, Aromaforschung am Beispiel Fleisch, http://www.dainet.de/senat/forep/96-1/3-aroma.htm, 1996

[Hat96] Hans Hatt, Immer der Nase nach, Molekulare Grundlage des Riechens, www.ruhr-uni-bochum.de/rubin/rbin1_96/rubin7.htm

[Hau86] Hauptmann, Siegfried: Einführung in die organische Chemie. 2. Auflage. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1986

[Hei97] L. Heinert, Erkennung von Geruchsstoffen, Diplomarbeit 1997, IAP der Uni Gießen

[Kel94] Martina Keller, Jochen Paul, Inspekteure ohne Biss von Martina Keller, Öko – Test – Magazin 11/94

[Kin92] Kinderlerer, J. L.; Johnson, S.: Rancidity in Hazelnuts due to volatile aliphatic asdehydes. J. Sci. Food Agric. 58, (1992) 89 - 93

[Koh89] D. Kohl, *Surface processes in the detection of reducing gases with* SnO_2*-based*

devices, Sensors and Actuators, 18, 71-116, 1989

[Koh93] D. Kohl, *Elements and Arrays for Gas Mixtures*, Physica Scripta. Vol T49, 544-548, 1993

[Koh97] D. Kohl, *Semiconductor and Calorimetric Devices and Arrays*, Chapter 23 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the Environment, CRC Press, 533-561, 1997

[Kre93] Kress – Rogers, E.: Making sure your food is good to eat. Chem. Tech., May 1993, 30 - 36

[Kuc89] Kuchling H., Taschenbuch der Physik, 1989

[Läm98] Markus Lämmer, Bestimmung des Informationsgehalts von Signalmustern bei Gassensorsystemen zur Zustandserkennung von Lebensmitteln, Diplomarbeit 1998, IAP der Uni Gießen

[Lin96] E. Lins, Experimenteller Aufbau und Untersuchung eines Gassensorsystems zur Zustandserkennung, Diplomarbeit 1996, Uni Gießen

[Löl83] Löliger, J.; Jent, A.: Analytical method for quality control of dried potato flakes.
American Potatoe Journal, vol. 60 (1983), 511-525

[Mad89] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Aca demic Press Inc., 1989

[Man70] Mankel, A., Zur Analytik und Beurteilung von Fritierfetten I, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 72, (6), 483-491, 1970

[Mar95] G. Martinelli, M. C. Carotta, *Thick-film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 23, 157-161, 1995

[Mit99] Mit allen Sinnen lernen / Geruch und Geschmack beachten, www.physik.uni-bremen.de/physics.education/schwedes/text/febsinne.htm

[Not] Notifier, Support und Service, http://www.notifier.de

[Pau97] Paul, S., Mittal ,G.S., Regulating the use of degraded Oil/Fat in Deep-Fat/Oil Food Frying, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37, (7), 635-662, 1997

[Per92] E. G. Perkins, Effect of Lipid Oxidation on Oil and Food Quality in Deep Fry ing, American Chemical Society, 1992

[Per96] E. G. Perkins, M. D. Erickson, Deep Frying, AOCS Press (1996)

[Pew98] Pewatron AG, *Datenblätter des Gassensors AF-56*, Wallisellen, Schweiz, 1998

[Plenz] S-M. Plenz, Dissertation, TU Ilmenau

[Pon86] Pongracz, G.: Determination of rancidity of edible fats by headspace gas chro matographic detection of Pentan. Fette, Seifen, Anstrichmittel Nr. 10 (1986), 383 - 386

[Pra91] Physikalisches Grundpraktikum, Teil II (WS 1991/92), bearbeitet von W. Seibt

[Rap98] Steffan Rapp, Untersuchungen zu Parameterstreuungen an Halbleitergassensoren, Diplomarbeit 1998, Uni gießen

[Rei99] Volker Reichard, Impedanzspektroskopie an Wolframoxidsensoren, Staatsexamensarbeit 1999, Uni Gießen

[Rev00] Review of electronic noses, R&D efforts and commercial availability, http://nose.uia.ac.be/review/, 16.04.2000

[Roj 93] R. Rojas, Theorie der neuronalen Netze, Eine systematische Einführung, Springer Verlag Berlin (1993)

[Sca98] Mündl. Mitteilung von der Fa. Scantechno Trading, Kundenbetreuung für den FOS für Deutschland vom 17.12.98

[Sch92] K. Schwarz, Dissertation, Fritierfette-Schnelltests zur Qualitätskontrolle, Hannover, 1992

[Sch93] K. Schwarz und R. Brockmann, ZFL 44 (1993), 604

[Sch94] Entwurf und Aufbau eines Gassensorsystems mit neuronaler Auswertung der Messung reduzierender Gase, Diplomarbeit 1994, IAP der Uni Gießen

[Sch96] K. Schwarz, Vergleichende Untersuchung von kommerziellen Fritiermedien, Fett/Lipid 98 (1996), Nr. 1. S. 21-26

[Sch87] K.-D. Schierbaum, *Elektrische und spektroskopische Untersuchungen an Dünnschicht-SnO_2-Gassensoren*, Dissertation, Inst. f. Physikalische u. Theor. Chemie d. Uni. Tübingen, 1987

[Sch99] Carsten Schäfer, Künstliche Nase, eine Anwendung im Haushalt (Kontrolle der Fettalterung unter Anwendungsbedingungen mit Halbleitergassensoren)

[Sel87] Selke, E.; Frankel, E. N.: Dynamic headspace capillary gas chromatographic analysis of soybean oil volatiles. JAOCS vol. 64 (May 1987) no. 5

[Sny88] Snyder, J. M.; Frankel, E. N.; Selke, E.; Warner, K.: Comparison of gas chromatographic methods for volatile lipid oxidation compounds in soybean oil. JAOCS vol. 65 (Oct. 1988) no. 10, 1617-1620

[Ste84] Stevenson, S. G., L. Jeffery, M. Vaisey – Genser, B. Feyfe, F. W. Hougen und N. A. M. Eskin, Can Inst. Food. Sci. Technol. J. 17 (1984), 187

[Tas98] Mündl. Mitteilung von Dr. Taschan, Staatliches Medizinal-, Lebensmittel- und

Veterinäruntersuchungsamt Mittelhessen vom 28.8.1998

[TM96] TM – das BR – Technikmagazin, Die künstliche Nase 11/96

[US265] US Patent, Titel: Test instrument and method for isolatin and measuring the capacitance due to a particular functional group in a liquid, Veröffentlichungsnr. (Sek.): US3739265, Veröffentlichungsdatum: 1973-06-12, Erfinder: Skildum J., Anmelder Skildum J., Aktenzeichen: USD3739265 19700909, Prioritätsaktenzeichen: US19700070815 19700909, Klassifikationssymbol (IPC): G01R27/26

[US974] US Patent, Titel: Oil permittivity sensor, Veröffentlichungsnr. (Sek.): US3746974, Veröffentlichungsdatum: 1973-07-17, Erfinder: Stoakes D.; Brock K., Anmelder Thexton MFG CO., Aktenzeichen: USD3746974 19710325, Prioritätsaktenzeichen: US19710127879 19710325, Klassifikationssymbol (IPC): G01R27/26

[Uwi99] Volker Uwira, Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesser ter Empfindlichkeit und Selektivität, Dissertation 1999, Uni Gießen

[War74] Warner. K.; Evans, C. D.; List, G. R.; Boundy, B. K.; Kwolek, W. F.: Pentane formation and rancidity in vegetable oils and in potato chips. Journal of Food Sience, Vol. 39 (1974), 761 - 768

[Weg94] Wegmüller, F., Z. Lebensm. Unters. Forsch. 199, (1994), 51

[Weg98] Fritz Wegmüller Die Qualität von Fritierölen dielektrisch erfassen Kalibration und Anwendungsbereich von Food-Oil-Sensoren Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 89, 301-307 (1998)

[Wei80] C. Weißmantel, C. Haman, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin, 1980

[Wel00] Christian Welzel, Diplomarbeit in Vorbereitung

[Zed73] Zeddelmann, H. von, Zur Untersuchung von gebrauchten Fritierfetten, Dtsch. Lebensm. Rundsch., 69, (12), 461-466, 1973

[Zed86] Zeddelmann, H. von, Weitere Erfahrungen mit den DGF – Empfehlungen zur Beurteilung gebrauchter Brat- und Siedefette, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 88. Jahrgang, Nr.4, 1986

[Zed88] v. Zeddelmann, H., Lebensmitteltechnik (1988), 100

[Zel 94] A. Zell, Simulation neuronaler Netze, Addison-Wesley (Deutschland) GmbH Bonn (1994)

[Zem88] J. Zemel, *Theoretical Description of Gas-Film interaction on* SnO_x, Thin Solid Films, 163, 189-202, 1988

Literatur zum HACCP - Konzept

Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L 175 (1993): Richtlinie 93/43/EWG des Rates vom 14. Juni 1993 über Lebensmittelhygiene.

Baumann, H. (1993): HACCP-Einführung. in: Pierson, M. und D. Corlett jr. (Herg.) (1993), HACCP - Grundlagen der prdoukt- und prozeßspezifischen Risikoanalyse. Behr´s Verlag

Dilly, P.(1995): Integration des HACCP-Konzeptes in ein Qualitätsmanagementsystem nach DIN EN ISO 9001. Kurzfassung ILWI/BLL Seminar 2./3. März 1995 Bad Honnef

FLAIR (Food Linked Agro Industrial Research) 1995: HACCP user guide. Schriftliche Mitteilung. Bundesforschungsanstalt für Ernährung , Institut Verfahrenstechnik.

Gallhoff, G. (1995): Das HACCP-Konzept und seine Bedeutung für die deutschen Mineralbrunnen. Der Mineralbrunnen, Heft-Nr. 2 1995

Nöhle, U. (1994): Präventives Qualitätsmanagement in der Lebensmittelindustrie - Teil 2: Risikoanalyse nach HACCP. Deutsche Lebensmittel-Rundschau Heft-Nr. 11 1994

Stähle, S. (1995): Das HACCP-Konzept - Entwicklung und lebensmittelrechtlichte Aspekte, Begriffe und Grundsätze. Kurzfassung ILWI/BLL Seminar 2./3. März 1995 Bad Honnef

Stähle, S. (1996): Die Richtlinie 93/43/EWG über Lebensmittelhygiene vom 14. Juni 1993 und das HACCP-Konzept. Flüssiges Obst Heft-Nr. 2, 1996

Pierson, M. und D. Corlett jr. (Herg.) (1993): HACCP - Grundlagen der produkt- und prozeßspezifischen Risikoanalyse. Behr´s Verlag

Literatur zum Thema Signalverarbeitung in Riechzellen

1. Bücher

Agosta, W.C. (1994)
Dialog der Düfte. Chemische Kommunikation.
Spektrum Verlag, Heidelberg

Stoddart, D.M. (1991)
The scented ape. The biology and culture of human odor.
Cambridge University Press, Cambridge

Kaissling, K.-E.(1987)
R.H. Wright lectures on insect olfaction.
Dr. Karl-Ernst Kaissling, MPI für Verhaltensphysiologie, Seewiesen.

2. Neuere Übersichtsartikel

Axel, R. (1995)
Die Entschlüsselung des Riechens
Spektrum der Wissenschaften, Dezember 1995, 72-78

Breer, H., Boekhoff, I. (1992)
Second messenger signalling in olfaction
Current Opinion in Neurobiology 2:439-443

Breer, H., Raming, K., Krieger, J. (1994)
Information coding in the vertebrate olfactory system.
Annual Reviews in Neuroscience 19:517-544

Buck, L.B. (1996)
Signal recognition and transduction in olfactory neurons.
Biochimica et Biophysica Acta 1224:277-287

Mori, K., Yoshihara, Y. (1995)
Molecular recognition and olfactory processing in the mammalian olfactory system.
Progress in Neurobiology 45:585-619

Zippel, H.P. (1993)
Historical aspects of research on the vertebrate olfactory system.
Naturwissenschaften 80:65-76

3. Riechrezeptoren

Buck, L.B. (1992)
The olfactory multigene family.
Current Opinion in Neurobiology 2:282-288

Buck, L.B. (1995)
Unraveling chemosensory diversity.
Cell 83:349-352.

Ebrahimi, F.A.W., Chess, A. (1998)
The specification of olfactory neurons.
Current Opinion in Neurobiology 8:453-457

Lancet, D., Ben-Arie, N. (1993)
Olfactory receptors.
Current Biology 3:668-674

Mombaerts, P. (1999)
Molecular biology of odorant receptors in vertebrates
Annual Reviews in Neuroscience 22:487-509

4. Chemoelektrische Transduktion

Firestein, S. (1992)
Electrical signals in olfactory transduction.

Current Opinion in Neurobiology 2:444-448

Kurahashi, T., Yau, K.-W. (1994)
Tale of an unusual chloride current.
Current Biology 4:256-258

Schild, D., Restrepo, D. (1998)
Transduction mechanisms in vertebrate olfactory receptor cells.
Physiological Reviews 78:429-466

Zagotta, W.N., Siegelbaum, S.A. (1996)
Structure and function of cyclic nucleotide-gated channels.
Annual Reviews in Neuroscience 19:235-263

5. Zentrale Verarbeitung

Freeman, W.J. (1991)
The physiology of perception.
Scientific American 264:34-41

Hildebrand, J.G., Shepherd, G.M. (1997)
Mechansisms of olfactory discrimination: converging evidence for common principles across phyla.
Annual Reviews in Neuroscience 20:596-631

Mori, K. (1995)
Relation of chemical structure to specificity of response in olfactory glomeruli.
Current Opinion in Neurobiology 5:467-474

Sullivan, S.L., Ressler, K.J., Buck, L.B. (1995)
Spatial patterning and information coding in the olfactory system.
Current Opinions in Genetics and Develoment 5:516-523

5. Das Jacobsonsche (vomeronasale) Organ

Liman, E.R. (1996)
Pheromone transduction in the vomeronasal organ.
Current Opinion in Neurobiology 6:487-493

6. Geruchsverarbeitung bei Invertebraten

Kaissling, K.-E., Priesner, E. (1970)
Die Riechschwelle des Seidenspinners.
Naturwissenschaften 57:23-28

Kaissling, K.-E. (1986)
Chemo-electrical transduction in insect olfactory receptors
Annual Reviews in Neuroscience 9:121-145

Stengl, M., Hatt, H., Breer, H. (1992)
Peripheral processes in insect olfaction

Annual Reviews in Physiology 54:665-681

Mori, I., Ohshima, Y. (1997)
Molecular neurogenetics of chemotaxis and thermotaxis in the nematode Caenorhabditis elegans.
Bioessays 19:1055-1064

Anhang

Glossar

ALS	Arbeitskreis Lebensmittelchemischer Sachverständiger
Antioxidantien	Substanzen, die zur Verhinderung der Oxidation in Fett oder fetthaltigen Lebensmitteln eingesetzt werden, um so die Halt-barkeit zu verlängern
Autoxidation	Ranzigwerden des Fettes, d.h. allmählicher oxidativen Abbau des Fettmoleküls ggf. unter katalytischer Wirkung von Licht und Metallspuren ohne jede enzymatische oder mikrobielle Einwir-kung während der Lagerung bei Temperaturen unterhalb 60 °C
DGF	Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften
Fette	Glycerinester (= Ester des Glycerins) von Fettsäuren mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen
Fettsäuren	aliphatische Monocarbonsäuren
Glycerin	dreiwertiger Alkohol (1,2,3 – Propantriol)
HACCP	Hazard Analysis Critical Control Point
Härten	Anlagerung von H-Atomen (= Hydrierung) an Doppelbindun-gen, was den Sättigungsgrad erhöht. Dadurch erreicht man, daß die Oxidationsempfindlichkeit abnimmt, d.h. das Fett länger haltbar und belastbarer wird. Gleichzeitig wird der Schmelzpunkt höher und die Farbe wird heller.
Iodzahl	Indikator zur Bewertung von Fritierfetten; Maß für die Menge ungesättigter Fettsäuren (Doppelbindungen)
Linolensäure	Dreifach ungesättigte Fettsäure
Linolsäure	Zweifach ungesättigte Fettsäure
LMBG	Lebensmittel - und Bedarfsgegenständegesetz
LMHV	Lebensmittelhygiene – Verordnung (siehe LMBG)
Ölsäure	Einfach ungesättigte Fettsäure

Peroxidzahl — Indikator zur Bewertung von Fritierfetten; Maß für die Menge an Peroxiden (= Oxidationsprodukte)

Säurezahl — Indikator zur Bewertung von Fritierfetten; Maß für die Menge freier Fettsäuren als Bestandteil der Zersetzungsprodukte

Verseifungszahl — Indikator zur Bewertung von Fritierfetten; Maß für die Menge an Tensiden

Bezugsquellen

a.	Fette und Öle:	Sämtliche Fette und Öle (außer Biskin von Lucull, Erdnußöl und Erdnußfett aus einer Charge) wurden vom toom – Markt in Gießen (Schiffenberger Tal) bezogen. Biskin (Lucull), Erdnußöl- und Fett wurden von der Fa. Testo zur Verfügung gestellt
b.	Fritiergut:	Sämtliches Fritiergut (Pommes frites, Fisch- und Geflü gelstäbchen) wurden vom toom – Markt in Gießen (Schiffenberger Tal) bezogen
c.	Sensoren:	GGS 3000 und GGS 5000: UST Umweltsensortechnik GmbH Dieselstr. 2 98716 Geschwenda ST-MW3 (Fis), SP-11 (Fis), TGS 2610 (Figaro), TGS 822 (Figaro): Unitronic Mündelheimer Weg 9 40472 Düsseldorf

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dieter Kohl, der mich bei der Durchführung dieser Arbeit durch zahlreiche Diskussionen und Hinweise unterstützte. Außerdem möchte ich ihm für die Vermittlung von Denkweisen und Kenntnissen danken, die mir bei der Bearbeitung der F&E Projekte entscheidend geholfen haben und die für meine Zukunft eine wertvolle Grundlage sind.

Der Firma Testo GmbH sei für die finanzielle Unterstützung und den Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. U. Demisch und Herrn M. Muhl sei herzlich für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung des Handgerätes zur Detektion von gealtertem Fritierfett gedankt.

Herrn Dipl.-Phys. Markus Lämmer, Herrn Carsten Schäfer und Frau Natalia Felde gilt mein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten.

Herrn C. Welzel danke ich für die Unterstützung beim Bau der Elektronik.

Herrn Dipl.-Phys. Sven Baumann danke ich für die Pausen und die gute Arbeitsatmosphäre.

Der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik gebührt Dank für die schnelle, unbürokratische und sorgfältige Anfertigung aller in Auftrag gegebener Arbeiten.

Frau Gabriel danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung aller Organisatorischen- und Verwaltungsangelegenheiten.

Schließlich gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik für die angenehme Arbeitsatmosphäre, insbesondere Herrn N. Benner, Herrn V. Reichard, Herrn Dipl.-Phys. C. Hummel, Herrn Dipl.-Phys. T. Rühl, Herrn Dipl.-Phys. J. Häusler und Herrn Dipl.-Phys. A. Eberheim.